

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**GENERACIÓN DE PRODUCTOS DE INTERÉS COMERCIAL A PARTIR DE
METANO UTILIZANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS
SOBRE ALÚMINA Y ZEOLITA**

Por

IA. ALDO VÁZQUEZ ROSALES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
con Orientación en Procesos Sustentables**

Noviembre, 2020

**GENERACIÓN DE PRODUCTOS DE INTERÉS COMERCIAL A PARTIR DE
METANO UTILIZANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS
SOBRE ALÚMINA Y ZEOLITA**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz

Asesor

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Comité tutorial

Dr. Gerardo Flores Escamilla

Comité tutorial

Dr. David de Haro del Río

Comité tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Sub-Directora de Posgrado

RESUMEN

Aldo Vázquez Rosales

Fecha de Graduación:

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: GENERACIÓN DE PRODUCTOS DE INTERÉS COMERCIAL A PARTIR DE METANO UTILIZANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA Y ZEOLITA

Número de páginas: 53

Candidato para el grado de
Maestro en Ciencias con
Orientación en Procesos
Sustentables.

Área de Estudio: Catálisis Heterogénea y Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: El propósito de este trabajo es estudiar el efecto de la incorporación de un material catalítico bimetalico en la reacción de oxidación de metano para la producción de compuestos de interés comercial como el metanol y el formaldehído.

Contribuciones y conclusiones: Se sintetizaron catalizadores bimetalicos de alúmina y zeolita con tamaños de cristalito nanométricos según los resultados de DRX. Se reportó la posible formación de algún tipo de estructura producto de la interacción metálica durante la etapa de síntesis por impregnación y se obtuvo una conversión del 85% para un catalizador basado en Cu-Ru/Al₂O₃.

Firma del asesor:



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México por su valioso apoyo financiero para el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz por su acompañamiento, guía y apoyo durante todo el tiempo de esta investigación.

Al Dr. Javier Rivera de la Rosa por la paciencia, los consejos y el apoyo necesario para poder completar este proyecto.

Al Dr. Gerardo Flores Escamilla por su atención, consejos y guía en la realización de la tesis.

Al Dr. David de Haro, por permitirme realizar parte experimental en su laboratorio, y también por sus consejos y comentarios acerca del trabajo.

A la Dra. Carolina Solis Maldonado por su guía y asesoría durante el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Gloria Dimas Rivera por sus notas, experiencias, consejos, y asesoramiento desde el planteamiento hasta la conclusión de esta tesis.

Al Dr. Ladislao Sandoval Rangel por todos los conocimientos compartidos y por abrirme las puertas del laboratorio de investigación en el “Centro del Agua para América Latina y el Caribe” para realizar mi estancia de investigación.

CONTENIDO

CAPITULO 1	9
1. Introducción	9
CAPÍTULO 2	11
2. ANTECEDENTES	11
2.1. Obtención de compuestos químicos a partir de metano.....	11
2.2. Catálisis.....	15
2.3. Catalizadores soportados	16
2.4. Alúmina como soporte catalítico	16
2.5. Zeolita como soporte catalítico	18
CAPÍTULO 3	20
3. HIPÓTESIS	20
CAPÍTULO 4	21
4. OBJETIVOS	21
4.1. Objetivo general	21
4.2. Objetivos específicos	21
CAPÍTULO 5	22
5. METODOLOGÍA.....	22
5.2. Síntesis de los catalizadores bimetálicos	23
5.3. Caracterización de los catalizadores	24
5.3.4. Reducción a temperatura programada	26
5.4. Sistema de reacción continuo para oxidación de metano	26
5.5. Evaluación de la actividad catalítica	27
CAPÍTULO 6	28
6. RESULTADOS	28
6.1. Difracción de rayos-X (DRX).....	28
6.2. Fisisorción de nitrógeno	35
6.3. Microscopía electrónica de barrido con detector de energía de dispersión de rayos X (EDS)	39
6.4. Evaluación de la actividad catalítica	43
6.5. Reducción a temperatura programada	50
CAPITULO 7	52
8. Recomendaciones	53
9.Referencias bibliográficas	54

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. propiedades de la γ -alúmina SBA-200	22
Tabla 2. Cantidades utilizadas para la síntesis de 5 g de catalizador	24
Tabla 3. Cálculo del tamaño de cristalito estimado por la ecuación de Scherrer	34
Tabla 4. Propiedades texturales de los catalizadores reducidos y soportes puros.....	39
Tabla 5. Porcentajes en peso obtenidos por EDS	43
Tabla 6. Evaluación de la actividad catalítica	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales procesos de generación de metanol a partir del metano.	12
Figura 2. Principales usos del formaldehído [38–41].....	14
Figura 3. Catalizador soportado.....	16
Figura 4. Fases de la alúmina	17
Figura 5. Estructura cúbica centrada de la gamma-alúmina.....	17
Figura 6. Sitios ácidos en la gamma-alúmina.....	18
Figura 7. Canales formados en algunas zeolitas [56].	19
Figura 8. Etapas de la investigación.	22
Figura 9. Síntesis de mordenita asistida por microondas	23
Figura 10. Diagrama del sistema de reacción	27
Figura 11. Difractogramas de los catalizadores monometálicos soportados en mordenita.....	29
Figura 12. Difractogramas de los catalizadores bimetálicos soportados en mordenita.....	31
Figura 13. Difractogramas de los catalizadores monometálicos soportados en alúmina	32
Figura 14. Difractogramas de los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina....	33
Figura 15. Isotermas de adsorción de los catalizadores bimetálicos.....	37
Figura 16. Distribución de tamaño de tamaño de poro para los catalizadores bimetálicos	38
Figura 17. Micrografías del soporte puro γ - Al_2O_3 : a) x1000 b) x5000	40
Figura 18. Micrografías del catalizador Pd-Ru/ Al_2O_3 : c) x1000 d) x5000.....	40
Figura 19. Micrografías del catalizador Pt-Ru/ Al_2O_3 : e) x1000 f) x5000.....	41
Figura 20. Micrografías del catalizador Cu-Ru/ Al_2O_3 : g) x1000 h) x5000	42
Figura 21. Conversión de metano con catalizadores soportados en mordenita	43
Figura 22. Conversión de metano con catalizadores soportados en γ -alúmina	45
Figura 23. TPR- H_2 del catalizador Cu-Ru/ Al_2O_3	51

Nomenclatura

CH ₄	Metano	°C	Grados celsius
CH ₃ OH	Metanol	atm	Atmósferas
CH ₂ O	Formaldehído	nm	Nanómetros
H ₂	Hidrógeno	cm	Centímetros
CO ₂	Dióxido de carbono	cm ²	Centímetros cuadrados
γ-Al ₂ O ₃	Alúmina fase gamma	cm ³	Centímetros cúbicos
O ₂	Oxígeno	g	Gramos
SiO ₂	Dióxido de silicio	kg	Kilogramos
TiO ₂	Dióxido de titanio	mL	Mililitros
DRX	Difracción de rayos x	L	Litros
MEB	Microscopía electrónica de barrido	kj	Kilojoule
		mol	Moles
		min	minutos
		kV	Kilovoltios
		γ	Gamma
		λ	Lambda

CAPITULO 1

1. Introducción

Una de las necesidades globales más importantes es la generación y conversión de energía de manera eficiente, y con el menor impacto negativo al ambiente posible. Uno de los procesos que se ha desarrollado en los últimos años por lo conveniente que sería no solo para el sector energético si no todos sus derivados, es el aprovechamiento de un gas de efecto invernadero como el metano (CH_4) para la síntesis de diferentes productos oxigenados de alto valor como el metanol (CH_3OH) y el formaldehído (CH_2O) tal y como se hace actualmente con la producción de energía eléctrica a partir de su combustión. Teniendo en cuenta que el metano es un componente del gas natural y el principal producto de recuperación en los campos de extracción petróleo, y que todo este potencial es desaprovechado, ya que todo el gas es usualmente quemado, hablamos de una enorme cantidad de emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, producto de la combustión de 143 billones de metros cúbicos de metano, que se calcula en la pérdida de 11 billones de dólares anuales, solo por no contar con la tecnología para el aprovechamiento de este gas [1-2]. Una de las investigaciones más ambiciosas en esta categoría es la producción directa de metanol a partir de metano, por 3 factores importantes: 1.- El almacenamiento y transporte de energía en estado líquido es más económica. 2.- El metanol es considerado plataforma química de una gran variedad de productos químicos (entre ellos el formaldehído). 3.- Es uno de los biocombustibles más usados en la actualidad [3]. A pesar de que ya se han propuesto diferentes rutas de síntesis donde el metanol, formaldehído e incluso hidrógeno entre otros son los principales productos de reacción, el proceso aún es altamente dependiente de grandes cantidades energéticas, esto debido a la estabilidad termodinámica de la molécula de metano derivado de su naturaleza estructural, si bien se han propuesto diferentes combinaciones de sistemas y variables tratando de minimizar costos de operación aún no se cuenta con una metodología escalable industrialmente. En este trabajo se busca estudiar el proceso de obtención de

productos de valor agregado a partir del metano bajo condiciones suaves, así como el diseño y síntesis de un catalizador activo.

CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES

2.1. Obtención de compuestos químicos a partir de metano

El desarrollo y bienestar de la sociedad actual se basa en diferentes actividades humanas, mismas que requieren de un suministro energético para su ejecución, con el surgimiento de la revolución industrial se inició una dependencia a los recursos fósiles que, aún en la actualidad ocasiona severos daños ambientales, causados principalmente por las emisiones de gases de efecto invernadero como el metano, el dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre principalmente [4]. En los últimos años diferentes investigaciones se han enfocado en el aprovechamiento de estos gases, principalmente el metano, para brindar una alternativa a las fuentes convencionales de energía [2–5] y también como precursores de una gama muy variada de compuestos químicos de entre los cuales el metanol y el formaldehído destacan por su importancia dentro de la industrial [6–12]. El metanol es considerado un combustible limpio, viable y con gran poder de generación energético por ejemplo en aplicaciones con celdas de combustible [13–15] por mencionar algunas. El metanol es obtenido a partir de un proceso convencional de oxidación catalítica que, generalmente puede ser representada como se muestra en la ecuación 1:



Esta reacción ocurre alrededor de los 500 °C, bajo presiones de entre 30-200 bar. En la Figura 1 se muestran los procesos principales de la obtención de metanol a partir del metano.

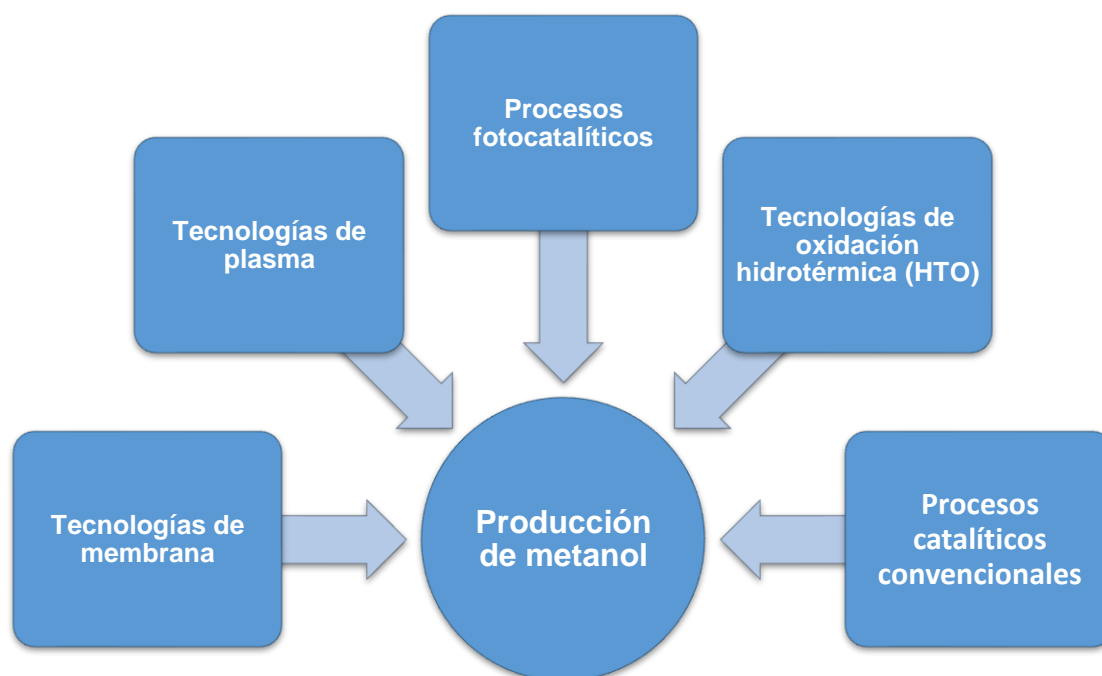
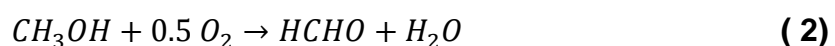


Figura 1. Principales procesos de generación de metanol a partir del metano.

La tecnología de membrana se basa en una reacción en fase acuosa en una celda de combustible a modo de reactor operada bajo diferentes potenciales de celda ajustables, desde condiciones galvánicas hasta electrolíticas. Esta aplicación para la obtención de compuestos químicos tiene la ventaja de la posibilidad de co-generación de energía eléctrica [19]. La conversión de metano bajo condiciones de plasma se realiza generalmente bajo presiones atmosféricas, la conversión por plasma puede clasificarse en plasma térmico y no térmico, en la primera configuración interviene obviamente el gas de la corriente de entrada que fluyen dentro de un reactor, compuesto principalmente por la fuente del plasma, un contenedor térmico altamente estable con un conjunto de electrodos (en algunos casos grafito), la boquilla de grafito es diseñada para la mezcla de la fase gaseosa con el plasma, todo el equipo es cubierto por un filtro tipo “bolsa” y redes de suministro de agua y gas para la refrigeración y procesamiento de gases [20] mientras que la tecnología de plasma no térmico (a menudo llamada plasma frío) se destaca porque a diferencia del plasma térmico en el que el plasma es creado por el calentamiento de un gas, el

plasma no térmico se genera por una corriente eléctrica y de ahí la diferencia de cargas entre los electrones y los iones de ambos plasmas [21]. La conversión de metano por procesos fotocatalíticos se realiza en un reactor en donde tienen contacto el reactivo con el material catalítico, adaptado con una fuente de radiación ultravioleta, que promueve la actividad catalítica de materiales específicos como en el caso de la conversión fotocatalítica de metano usando SrTiO_2 [22]. La oxidación supercrítica en agua (SWO) también llamada oxidación hidrotérmica, es un proceso que se lleva a cabo en agua bajo condiciones de alta temperatura y presión, muy cerca del punto crítico de la mezcla, en condiciones de flujo, el reactor es un autoclave que puede ser de un revestimiento de vidrio o de acero inoxidable en el que circula la corriente reactiva [23]. Dentro de los procesos catalíticos convencionales, se encuentran los procesos de catálisis heterogénea, básicamente este proceso consta de hacer interaccionar la fase reactiva con material encargado de realizar la actividad catalítica bajo condiciones específicas de temperatura, presión y flujo de entrada, de hecho algunas variables juegan un papel muy importante, por ejemplo se han reportado varios trabajos en los que la reacción de oxidación parcial de metano se realiza en un rango de temperatura desde los 300 °C hasta los 900 °C donde se han obtenido conversiones y selectividades hacia metanol tan altas como 90 y 85% respectivamente, por su parte, el rol que tiene el catalizador en este proceso de oxidación es igual o aún más importante que las variables antes mencionadas, se han probado una gran variedad de catalizadores soportados principalmente, desde compuestos monometálicos, usando tierras raras, metales de transición o metales preciosos del grupo del platino específicamente, y combinaciones de 2 de estos para formar catalizadores bimetálicos, y en algunos casos compuestos de hasta 3 metales por mencionar algunos [22-35]. Por su parte, el formaldehído es un producto de la oxidación del metanol, como se muestra en la ecuación 2



Por lo que, los trabajos antes mencionados pueden considerarse dentro de los procesos de síntesis de este, aunque también hay gran interés en la síntesis

directa de formaldehído usando diferentes óxidos de metales en su mayoría [35–38]. El interés por la obtención de formaldehído es porque desde hace varias décadas ha sido un pilar importante como precursor químico en diferentes sectores industriales, tal y como se muestra en la Figura 2.



Figura 2. Principales usos del formaldehído

También, vale la pena mencionar que en los últimos años se han desarrollado investigaciones donde el formaldehído se establece como precursor de hidrógeno, debido a la alta presencia de éste en la molécula del aldehído (6% en fase gaseosa y 8% en fase líquida), por lo que es un compuesto con un gran potencial de desarrollo industrial al menos en el sector energético [38–41]. Como se ha mencionado anteriormente el metano puede ser convertido en diferentes compuestos de alto valor económico, sin embargo, productos como el metanol y formaldehído solo pueden ser producidos industrialmente a altas temperaturas mediante una síntesis de 2 pasos para obtener primero el gas de síntesis y la posterior conversión a metanol, por lo que, el interés de desarrollar un proceso con menos requerimientos energéticos ha aumentado en los últimos años. La oxidación parcial es un proceso mediante el cual el metano es oxidado hacia

metanol directamente, lo que implicaría un proceso efectivo con menos energía, aunque aún no se ha desarrollado por completo con resultados óptimos, se han obtenido buenos avances en la conversión y selectividad hacia productos como el metanol y formaldehído, los materiales que han presentado mejores resultados son catalizadores soportados basados en metales de transición y combinaciones de ellos, principalmente en óxidos metálicos o soportes porosos que pudieran promover una alta actividad catalítica con el fin de minimizar el gran desafío que implica la alta barrera energética de los enlaces C-H de la molécula del metano. Tal es el caso de la investigación desarrollada por Groothaert *et al.* [45], quienes realizan la conversión con Cu-ZSM-5 a 350 °C obteniendo una selectividad de metanol por encima de 98%. Por su parte, K. Pappas *et al.* [46], en 2017 reportaron una selectividad cerca del 100% hacia metanol usando un catalizador Cu-MOR a 500°C. Estas altas selectividades también se han reportado usando catalizadores basados en alúmina como en la investigación realizada por Chomboon *et al.* [47] con un catalizador $2\text{Cr}_3\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ quienes evalúan el beneficio de un metal como el rutenio en la reacción de conversión, el cual también ya ha sido reportado antes en conversiones de hidrocarburos más pesados hacia alcoholes [48]. Otros metales del grupo del rutenio como el Pt, Pd, Rh, también han sido probados en este tipo de reacciones como catalizadores soportados [49–51], sin embargo aún nos encontramos en desarrollo de un sistema que tenga altos resultados de conversión y selectividad sin perder la actividad del catalizador con bajos requerimientos energéticos.

2.2. Catálisis

La catálisis es la rama de la ciencia que se encarga de estudiar las reacciones químicas cuando intervienen compuestos que son capaces de modificar la tasa de reacción de dicha reacción, llamados catalizadores, lo cual es de vital importancia en los procesos industriales actuales, ya que cerca del 85% de los procesos químicos establecidos usan algún tipo de catalizador [52], de hecho existen 2 ramas derivadas de la catálisis desarrollados en la actualidad, la catálisis homogénea y la heterogénea, en la primera como su nombre lo indica el

catalizador, reactivos y productos se encuentran en la misma fase, mientras que en la segunda catalizador y reactivos se encuentran en distinto estado de agregación.

2.3. Catalizadores soportados

Los catalizadores soportados son materiales que están formados por una parte activa (a menudo un metal o especie a fin a determinada reacción) dispuesto sobre el área de un soporte, tal y como se representa de manera general en la Figura 3.

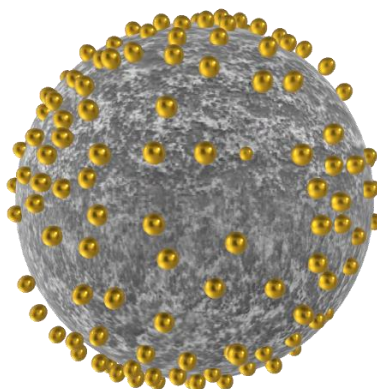


Figura 3. Catalizador soportado

Por lo regular estos soportes son sólidos porosos y de alta área específica siendo los óxidos refractarios como el SiO_2 , Al_2O_3 o el TiO_2 de los más usados como soportes catalíticos [43–47]. Dependiendo del tipo de reacción y las condiciones de operación la naturaleza de los catalizadores soportados es determinada, esto para intentar cumplir requerimientos de alta actividad y selectividad.

2.4. Alúmina como soporte catalítico

La alúmina en realidad es una serie de fases de óxidos de aluminio cada una obtenida por diferentes tratamientos térmicos, esta deshidratación da lugar a un conjunto de diferentes fases cristalinas que se muestran en la Figura 4 [58].

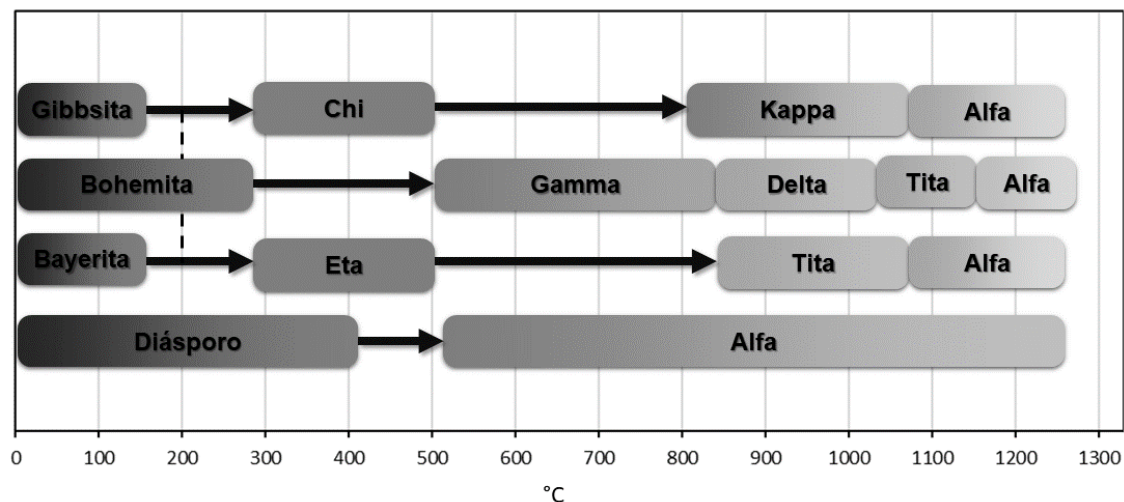


Figura 4. Fases de la alúmina

La gamma-alúmina posee una estructura cúbica de tipo espinela ($Mg^{IV}[Al_2^{VI}]O_4$), con capas de iones O^{2-} y Al^{+3} coordinadas en forma tetraédrica y octaédrica, como se muestra en la Figura 5.

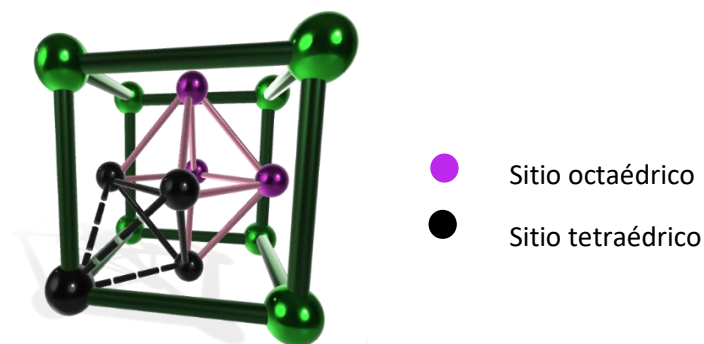


Figura 5. Estructura cúbica centrada de la gamma-alúmina

A partir del diagrama de fases de la Figura 4, podemos ver que la fase gamma se obtiene de la deshidratación de la bohemita (oxi-hidróxido de aluminio), esta pérdida de agua de los grupos hidroxilos puede exponer el ion Al^{+3} que, dependiendo de su enlazamiento puede otorgar el carácter de ácido de Lewis o también puede permanecer enlazado a los grupos hidroxilos y mostrar un carácter ácido de Bronsted, tal y como se muestra en la Figura 6.

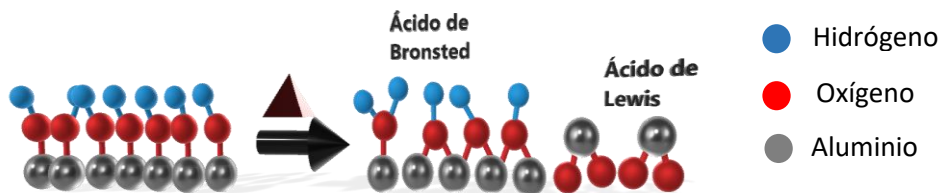


Figura 6. Sitios ácidos en la gamma-alúmina

El interés por el uso de alúminas, específicamente de la fase gamma como soporte catalítico es debido a sus características como gran superficie específica, distribución y volumen de poros y distribución de centros activos (ácidos y básicos) [44–55].

2.5. Zeolita como soporte catalítico

Las zeolitas han sido ampliamente usadas en la industria química, desde el secado o separaciones de sustancias hasta su uso en la rama de los hidrocarburos y sus derivados. Básicamente las zeolitas son estructuras cristalinas porosas formadas por aluminosilicatos, cuya fórmula general es:

$$M_{2/n}O; Al_2O_3, xSiO_2, H_2O \quad (3)$$

Donde “M” es un catión metálico de valencia n, $x > 2$

Dispuestos en configuraciones tetraédricas $[SiO_4]^{-4}$ y $[AlO_4]^{-5}$ que conforman los canales y cavidades de la estructura. En la Figura 7 se muestran algunos ejemplos de los canales formados en las estructuras zeolíticas [66].

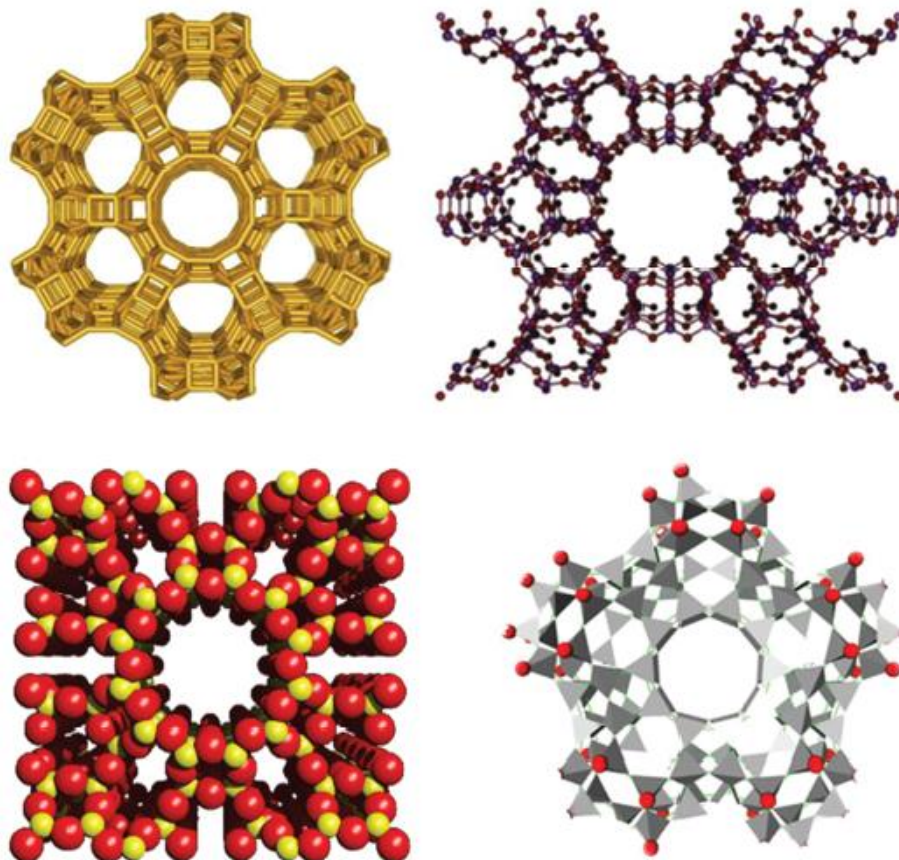


Figura 7. Canales formados en algunas zeolitas [56].

El uso de zeolitas como soportes catalíticos se ha reportado ampliamente, debido algunas propiedades fisicoquímicas como su alta área superficial, el tamaño y forma de sus poros y la alta capacidad de adsorción, por mencionar algunas.

CAPÍTULO 3

3. HIPÓTESIS

Los catalizadores bimetálicos Pd-Ru, Pt-Ru y Cu-Ru soportados en alúmina y zeolitas presentan actividad catalítica en la conversión de metano hacia productos de utilidad comercial.

CAPÍTULO 4

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

- Sintetizar catalizadores bimetálicos con Pd-Ru, Pt-Ru, Cu-Ru y soportarlos en zeolita tipo mordenita y γ Al_2O_3 para evaluar su actividad catalítica en un reactor de lecho empacado, para la producción de compuestos químicos a partir de metano.

4.2. Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores bimetálicos

Caracterizar los materiales catalíticos reducidos mediante:

- Difracción de rayos-X (DRX) para estudiar sus estructuras cristalinas.
- Fisisorción de nitrógeno para la obtención de sus propiedades texturales.
- Microscopia electrónica de barrido (MEB) con el fin de analizar su morfología.
- Reducir los catalizadores sintetizados a las condiciones indicadas por la literatura reportada.
- Realizar pruebas operando un sistema catalítico con un reactor de lecho empacado, una mezcla de metano nitrógeno (50%) y aire con un flujo de alimentación de 60 mL/min.
- Realizar pruebas de actividad catalítica en un intervalo de temperaturas desde 350 C hasta 750 °C.
- Determinar la actividad catalítica de los catalizadores.

CAPÍTULO 5

5. METODOLOGÍA

De manera general podemos dividir la metodología de esta investigación en 3 etapas, síntesis de los catalizadores, caracterización y pruebas de actividad catalítica, tal y como se muestra en la Figura 8.

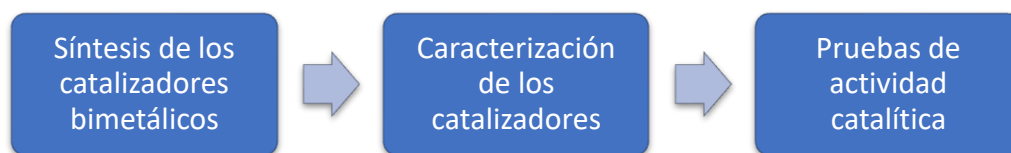


Figura 8. Etapas de la investigación.

5.1. Soportes catalíticos

5.1.1. γ -alúmina

El soporte de alúmina fue de la serie CATALOX® SBa-200 suministrado por Sasol (Houston, TX, USA). Algunas propiedades se resumen en Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de la γ -alúmina SBa-200

Propiedad	Valor
Tamaño de partícula	45 nm
Volumen de poro	0.35-0.50 ml/g
Radio de poro	4-10 nm

5.1.2. Mordenita

La mordenita fue sintetizada por asistencia de microondas, el proceso se presenta en la Figura 9. La zeolita mordenita se obtuvo por síntesis hidrotermal

asistida por microondas. Se agregaron 1.5 g de hidróxido de sodio a 76.5 g agua desionizada, se utilizaron 13.5 g de sílice coloidal (Ludox HS-40, 40% p/p, Aldrich), como fuente de aluminio se utilizaron 0.6 g de aluminato de sodio, se colocó en agitación y una vez disuelto se agregó a la solución semilla de mordenita pura. El gel resultante se colocó en agitación durante 1 hora a 450 rpm hasta que los componentes fueron completamente homogéneos. Finalmente se obtuvo un gel semi transparente y se colocó en una autoclave de teflón perteneciente al microondas Milestone Flexiwave. Las condiciones de síntesis se utilizó una rampa de 10 min para llegar hasta 180 °C trabajando a esa temperatura por 1 hora. Una vez concluido el tiempo de síntesis se recuperó el material el cual se lavó y se filtró hasta obtener un pH menor a 9, finalmente el material fue secado a 80 °C durante 24 horas.



Figura 9. Síntesis de mordenita asistida por microondas

5.2. Síntesis de los catalizadores bimetálicos

Los catalizadores bimetálicos Pd-Ru, Pt-Ru y Cu-Ru soportados en γ -alúmina y mordenita se sintetizaron por el método de impregnación húmeda incipiente, como soporte se usó γ -alúmina comercial CATALOX® SBa-200 de Sasol (Houston, TX, USA) y zeolita Mordenita sintetizada por microondas. Las

cantidades calculadas de las sales precursoras de los metales se agregaron al volumen de agua estimado y se agregó gota a gota mientras se mezclaba con el soporte a temperatura ambiente, finalmente la mezcla se secó a 80 °C por 24 h. El proceso fue repetido para sintetizar los catalizadores con las diferentes composiciones metálicas y porcentajes teóricos en los distintos soportes, los cuales se describen en la siguiente tabla.

Tabla 2. Cantidades utilizadas para la síntesis de 5 g de catalizador

Catalizador	Metal/ Soporte	Porcentaje teórico (%)	Masa (g)	Sal precursora	Masa de Sal precurs ora (g)
Pd-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	Pd	2	0.100	Pd (NO ₃) ₂ ·XH ₂ O	0.1082
Pd-Ru/Mordenita	Ru	2	0.100	RuCl ₃ ·XH ₂ O	0.1026
	γ -Al ₂ O ₃ ó Mor	96	4.800		
Pt-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	Pt	2	0.100	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	0.1327
Pt-Ru/Mordenita	Ru	2	0.100	RuCl ₃ ·XH ₂ O	0.1026
	γ -Al ₂ O ₃ ó Mor	96	4.800		
Cu-Ru/ γ -Al ₂ O ₃	Cu	2	0.100	Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.1901
Cu-Ru/Mordenita	Ru	2	0.100	RuCl ₃ ·XH ₂ O	0.1026
	γ -Al ₂ O ₃ ó Mor	96	4.800		

5.3. Caracterización de los catalizadores

Una vez sintetizados los catalizadores bimetálicos se redujeron en una corriente de hidrógeno (H₂/N₂ 30%) a 550 °C por 2 h, estas condiciones fueron establecidas con base en la literatura reportada sobre análisis de reducción a temperatura programada sobre catalizadores similares basados en cobre y se describe que el consumo de hidrógeno muestra intensidades hasta esa

temperatura [67], aunado a esto, en el grupo de investigación se ha reportado un tratamiento de reducción similar para promover la aparición de las fases metálicas Ru, Pd y Pt de las especies en nuestros catalizadores soportados [68], posteriormente los catalizadores fueron almacenados, separados y etiquetados como Pt-Ru/Al₂O₃, Pd-Ru/Al₂O₃ y Cu-Ru/Al₂O₃ para ser sometidos a los análisis que se mencionan a continuación.

5.3.1. Difracción de rayos-X (DRX)

Los análisis a los catalizadores sintetizados y reducidos a 550 °C se realizaron en un difractómetro de rayos-x marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012. Las condiciones a las que se corrieron las muestras fueron con una escala de 2 teta (2θ), de 5° a 90°, con un tamaño de paso de 0.20° y un tiempo de paso de 4 segundos, a una temperatura de 25 °C. La base de datos usada para la identificación de las fases cristalinas fue la International Centre for Diffraction Data (ICCD).

5.3.2. Fisisorción de nitrógeno

Los estudios se realizaron en los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas, en un equipo micrometrics modelo triStar II Plus. En la primera etapa del análisis se realiza una desgasificación a las muestras a una temperatura de 200 °C para eliminar cualquier impureza por 24 h, después se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción, representando el volumen adsorbido de nitrógeno a diferentes presiones.

5.3.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El análisis fue realizado a los catalizadores bimetálicos reducidos, esto con el fin de analizar su morfología. Para el análisis se usó un microscopio JEOL modelo JSM-6490LV, en alto vacío, con una cubierta de grafito en un voltaje de 20 kV.

5.3.4. Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada fue realizada a la muestra del catalizador Cu-Ru/Al₂O₃ (50 mg) que se secó bajo un flujo de Argón de 25 mL/min durante 15 min a 100 °C y luego se enfrió a temperatura ambiente. La reducción a temperatura programada se realizó con un flujo de 25 mL/min de una mezcla de gas de H₂/Ar al 10%, mientras que las muestras se calentaron a 600 °C con una rampa de 10 °C/min. Las mediciones se realizaron en una unidad AMI-EZ de Altamira Instrument ®

5.4. Sistema de reacción continuo para oxidación de metano

La reacción de oxidación de metano (CH₄/N₂ 50%, mezcla suministrada por Grupo INFRA®) en presencia de los catalizadores bimetálicos sintetizados se realizó en un sistema continuo, el sistema está conformado de manera general por la fuente de alimentación de metano y aire 1:1 con un flujo de 60 mL/min controlado por un rotámetro, en un rango de temperaturas entre 350 °C-750 °C, el cual es conducido por un tubo de acero inoxidable ¼", calibre 20, grado 316L hacia el reactor de lecho empacado con 200 mg de catalizador adaptado dentro de un horno eléctrico marca SASABE ®, donde se realizan los muestreos de los reactivos a la entrada y de los productos a la salida, para ser analizados en el cromatógrafo de gases. En la Figura 10 se describe el sistema completo.

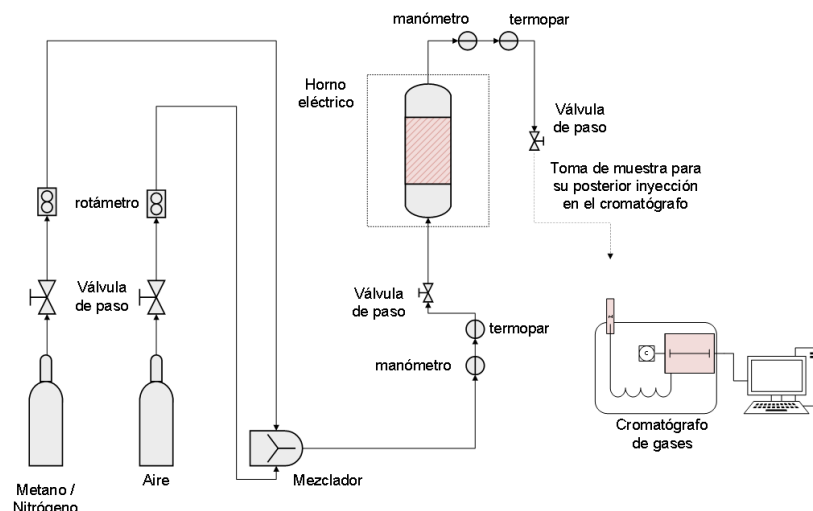


Figura 10. Diagrama del sistema de reacción

5.5. Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores sintetizados con los diferentes metales fueron evaluados en la oxidación catalítica de metano dentro del sistema de reacción mencionado anteriormente, los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases modelo HP5890 serie II equipado con inyector de split, un detector de ionización de flama (FID) y una columna DB-624 de Agilent. Las condiciones del cromatógrafo para las mediciones fueron las siguientes: temperatura del inyector 250 °C y del detector 300 °C. La temperatura inicial del horno fue 40 °C por 5 min, con dos rampas de calentamiento, la primera rampa fue a 110 °C con 10 °C/min y la segunda a 250 51 °C con 3 °C/min por 3 minutos. Para determinar la concentración de metano a la entrada y salida del reactor, se inyectaron diferentes alícuotas del estándar a temperatura y presión atmosféricas para realizar la curva de calibración del reactivo (suministrado por INFRA ® 50% balance N₂), misma metodología para la cuantificación del metanol a la salida del reactor, se tomaron muestras a diferente concentración del estándar y se inyectaron en el cromatógrafo de gases. La conversión, selectividad y rendimientos fueron calculadas a partir de las siguientes ecuaciones [69] :

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{ppm metano}_{\text{inicial}} - \text{ppm metano}_{\text{final}}}{\text{ppm metano}_{\text{inicial}}} * 100\% \quad (5)$$

$$\text{Selectividad, } x \text{ (\%)} = \frac{\text{ppm } x_{\text{producidos}}}{\text{ppm metano}_{\text{inicial}} - \text{ppm metano}_{\text{final}}} * 100\% \quad (6)$$

$$\text{Rendimiento, } x \text{ (\%)} = \frac{\text{ppm } x_{\text{producidos}}}{\text{ppm metano}_{\text{inicial}}} * 100\% \quad (7)$$

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS

6.1. Difracción de rayos-X (DRX)

El análisis de difracción de rayos-X se realizó a los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados con las combinaciones Pd-Ru, Pt-Ru y Cu-Ru con una carga de 2-2% en peso, calcinados a 500 °C para zeolitas, 900°C para alúmina y reducidos en una atmósfera de hidrógeno. En la Figura 11 se presentan los difractogramas de los catalizadores monometálicos reducidos de Ru, Pd, Pt, y Cu soportados sobre mordenita. Se pueden observar picos centrados en 6°, 10°, 13°, 22°, 25°, 26°, 28°, 31°, 45° y 56° en 2 theta, correspondientes a los planos (110), (200), (130), (331), (202), (350), (132), (242), (841) y (861) característicos de la zeolita tipo mordenita del soporte en todos los difractogramas de los catalizadores monometálicos, según la PDF no. 29-125 [70]. Para el difractograma del catalizador sintetizado Ru/MOR se identificaron picos característicos al rutenio metálico con intensidades marcadas en 38°, 42°, 44°, 57° y 69°, en 2 theta característicos de los planos (100), (002), (101), (102) y (110), según la ficha PDF no. 01-089-3942 [71]. En el caso del catalizador Pd/MOR se pueden identificar picos centrados en 40°, 46° y 68° asignados a los planos (111), (200) y (220) característicos de la fase metálica del paladio de

acuerdo con PDF no. 03-065-2867 [64–66]. En el difractograma del catalizador Pt/MOR se identifican picos centrados en 39°, 46° y 68°, asignados a los planos (111), (200) y (220), de la estructura cubica del platino metálico según la PDF no. 03-065-2868 [67–69]. Por último, para el difractograma del catalizador Cu/MOR no se detectan picos relacionados a la presencia del cobre, probablemente por la alta dispersión del metal sobre la superficie catalítica.

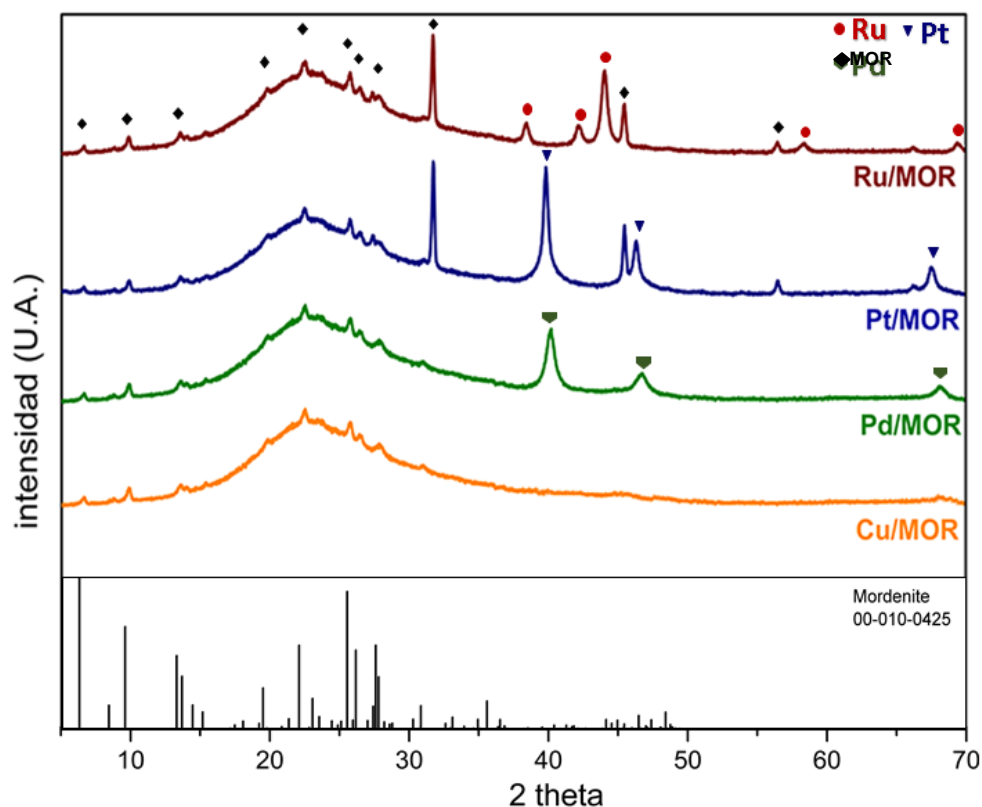


Figura 11. Difractogramas de los catalizadores monometálicos soportados en mordenita.

En la Figura 12 se presentan los patrones de difracción de rayos x de los catalizadores bimetálicos sintetizados soportados en mordenita y reducidos en una corriente de H₂ a 550°C, podemos observar de manera general, que, en todos los catalizadores mostrados, se identifican picos alrededor de 6°, 10°, 13°, 22°, 25°, 26°, 28°, 31°, 45° y 56° en 2 theta, correspondientes a los planos (110), (200), (130), (331), (202), (350), (132), (242), (841) y (861) característicos de la zeolita tipo mordenita según la PDF 29-125 [63.], esto sugiere que la adición de

los metales, así como el tratamiento térmico y la reducción, no modifican la estructura del soporte. Para el caso del catalizador Pd-Ru/MOR, podemos observar picos de difracción característicos del rutenio metálico, con intensidades marcadas en 38°, 42°, 44°, 57° y 69°, en 2 theta atribuidas a los planos (100), (002), (101), (102) y (110), según la ficha PDF no. 01-089-3942. También se identificaron intensidades centradas en 40.2°, 46.8° y 68.3° asignados a los planos (111), (200) y (220) característicos de la fase metálica del paladio de acuerdo con PDF no. 03-065-2867. En el caso del catalizador Pt-Ru/MOR Podemos observar picos centrados en 41.1°, 45.9° y 68.1° asignados a los planos (111), (200) y (220) característicos de la fase cúbica centrada en las caras (fcc) del platino metálico según la PDF no. 03-065-2868, no se identificaron picos relacionados al rutenio metálico, lo que sugiere una alta dispersión sobre el soporte. En el difractograma del catalizador Cu-Ru/MOR se identifican picos intensos centrados en 43.3° y 51.4° en 2 theta asignados a los planos (111) y (200), de la fase metálica del Cobre, de acuerdo con la PDF no. 01-065-1326, así como picos en 37°, 42°, 44°, 57° y 69° en 2 theta característicos de los planos (100), (002), (101) y (102) típicos del rutenio, de acuerdo con la ficha PDF no. 01-089-3942.

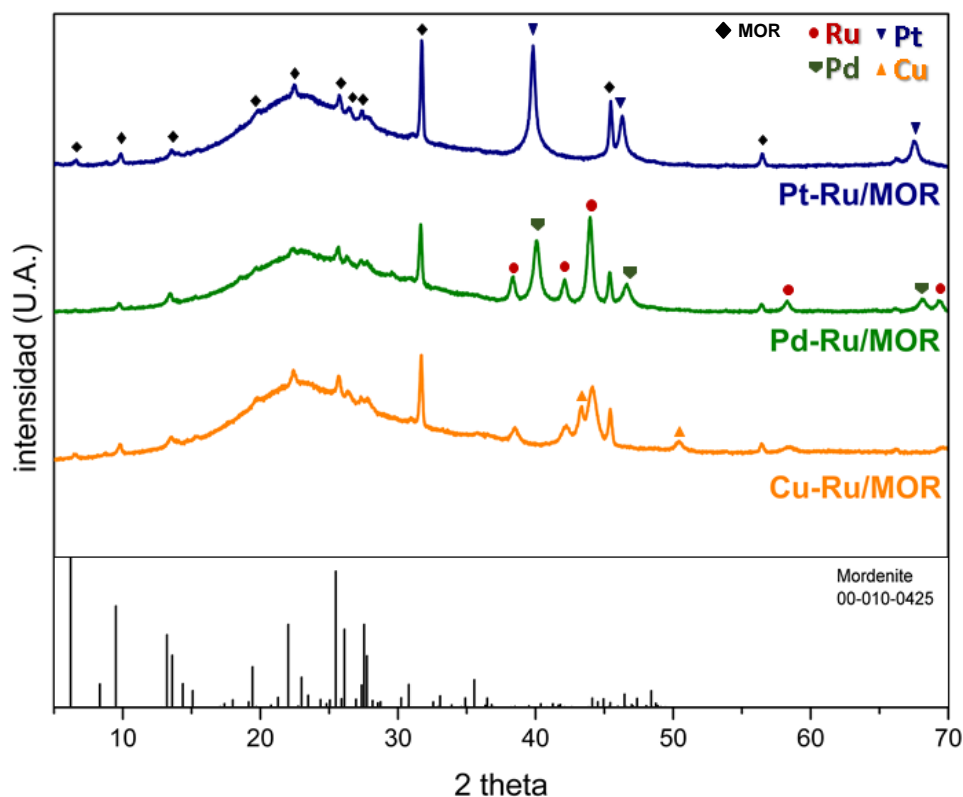


Figura 12. Difractogramas de los catalizadores bimetálicos soportados en mordenita.

En la Figura 13 se presentan los difractogramas de los catalizadores monometálicos soportados en alúmina y reducidos en una corriente de H_2 a $550^\circ C$, podemos identificar en todos los difractogramas los picos característicos a la fase gamma de la alúmina en el soporte en 37° , 40° , 46° y 67° en 2θ , asignadas a los planos (311), (222), (400) y (411) respectivamente, identificados en la PDF no. 75-921 [78], para el catalizador Ru/Al_2O_3 a parte de las intensidades características del soporte, fueron identificados picos de difracción atribuidos al rutenio metálico con intensidades marcadas en 37° , 42° , 44° , 57° y 69° , en 2θ característicos de los planos (100), (002), (101), (102) y (110), según la PDF no. 01-089-3942, lo que confirmaría la presencia del rutenio en estado reducido. En el caso del catalizador Pt/Al_2O_3 Podemos observar picos centrados en 41° , 46° y 68° asignados a los planos (111), (200), y (220) característicos de la fase cúbica centrada en las caras (fcc) del platino metálico según la PDF no. 03-065-2868. De igual manera en el difractograma del

catalizador Pd/Al₂O₃ se identificaron pequeños picos centrados en 40.2°, 46.8° y 68.3° asignados a los planos (111), (200) y (220) característicos de la fase metálica del paladio de acuerdo con la PDF no. 03-065-2867. En el caso del catalizador Cu/Al₂O₃ no se identificaron picos relacionados al cobre metálico, debido a su alta dispersión.

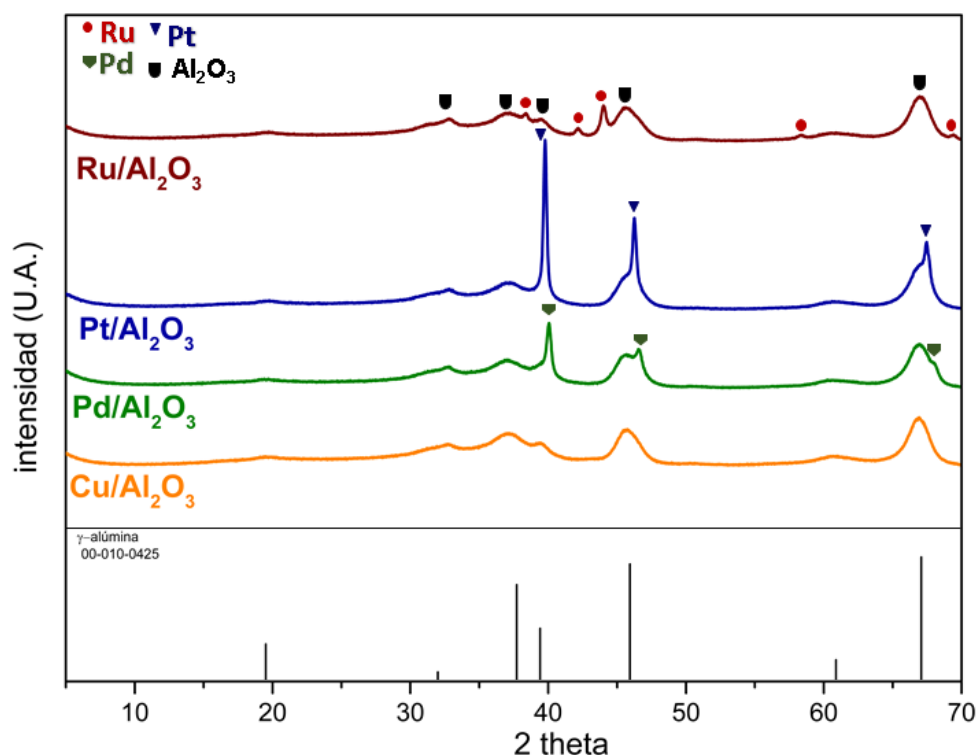


Figura 13. Difractogramas de los catalizadores monometálicos soportados en alúmina

Posteriormente se realizaron los análisis de difracción de rayos x a los catalizadores bimetálicos sintetizados, en la figura 14 podemos observar los difractogramas correspondientes. En el caso del catalizador Pt-Ru/Al₂O₃ Podemos observar picos centrados en 41.1°, 45.9°, 68.1° y 84.2° asignados a los planos (111), (200), (220) y (311) característicos de la fase cúbica centrada en las caras (fcc) del platino metálico según la PDF no. 03-065-2868, también se identificaron picos característicos al rutenio metálico con intensidades marcadas en 37°, 42°, 44°, 57°, 69° en 2 theta característicos de los planos (100), (002), (101), (102) y (110), de acuerdo con la PDF no. 01-089-3942. Para el caso del catalizador Pd-Ru/Al₂O₃ reducido podemos observar que se identifican los picos

característicos a la fase gamma de la alúmina en el soporte en 37°, 46° y 67° en 2 theta, asignadas a los planos (311), (400) y (411) respectivamente, identificados en la PDF no. 75-921, también fueron identificados picos de difracción característicos del rutenio metálico con intensidades marcadas en 37°, 42°, 44°, 57°, 69°, 78° y 85° en 2 theta característicos de los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) según la PDF no. 01-089-3942, lo que confirmaría la presencia del rutenio en estado reducido. También se identificaron pequeños picos centrados en 40.2°, 46.8° y 68.3° asignados a los planos (111), (200) y (220) característicos de la fase metálica del paladio de acuerdo con PDF no. 03-065-2867. En el difractograma del catalizador Cu-Ru/Al₂O₃ solo se identifican picos atribuidos al rutenio metálico en 37°, 42°, 44°, 57° y 69° en 2 theta característicos de los planos (100), (002), (101), (102) y (110), de acuerdo con la PDF 01-089-3942.

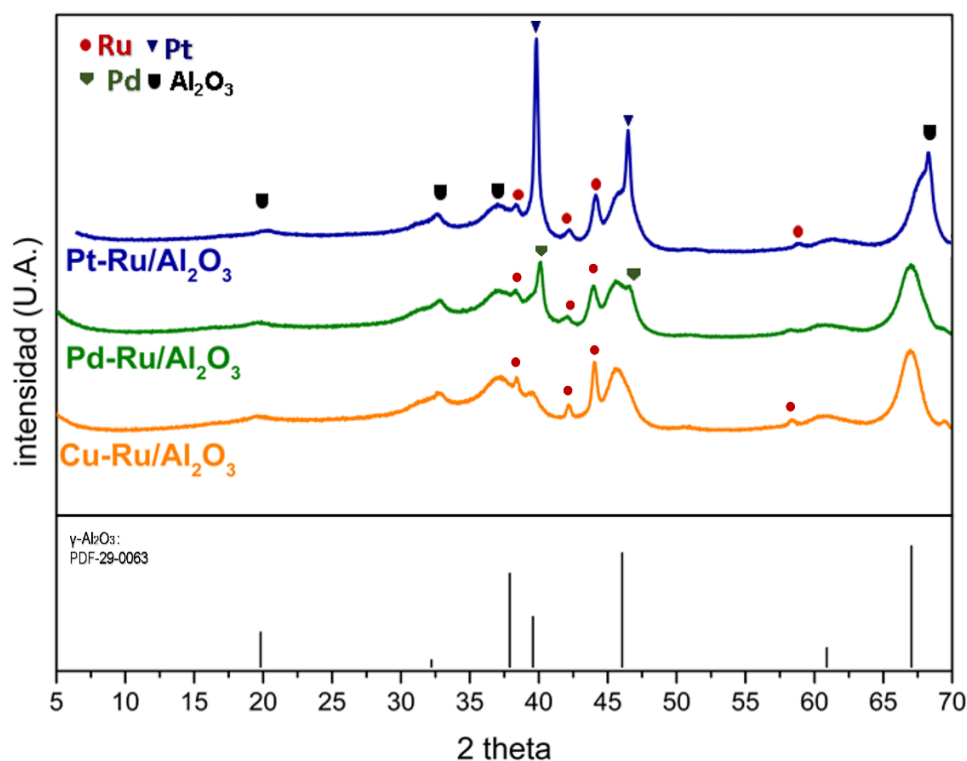


Figura 14. Difractogramas de los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina

Se realizó la estimación del tamaño de cristalito a los catalizadores monometálicos y bimetálicos reducidos soportados en zeolita mordenita y γ -

alúmina, en la Tabla 3 se muestran los resultados del cálculo con la ecuación de Scherrer. Para los catalizadores reducidos monometálicos se obtuvieron tamaños de cristalito promedio de 9.14 nm, 7.57 nm, 9.09 nm y 3.17 nm, para Pt/MOR, Pd/MOR Ru/MOR y Cu/MOR respectivamente, mientras que para los catalizadores bimetálicos se calcularon tamaños de cristalito de 9.14 nm correspondientes a los cristales de platino metálico en el caso del catalizador Pt-Ru/MOR. Para el Pd-Ru/MOR se obtuvieron resultados de 8.38 nm para las especies de Pd y 10.09 nm para los cristalitos de Ru, en el caso del catalizador Cu-Ru/MOR se obtuvieron 9.35 nm para los cristalitos de Cu y 8.86 nm para las especies de Ru. Para los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en γ -alúmina se obtuvieron tamaños de cristalito de 13.19 nm, 17.72 nm, 9.65 nm y 9.52 nm, para los catalizadores de Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ y Cu/Al₂O₃, mientras que en el caso de los catalizadores bimetálicos se calcularon tamaños de cristalito promedio de 12.67 nm, 7.97 nm, para las especies metálicas de Pt y Ru del catalizador Pt-Ru/Al₂O₃, en el caso del catalizador Pd-Ru/Al₂O₃ se obtuvieron tamaños de cristalito de 7.58 nm para las especies de Pd y 7.20 nm para el Ru metálico, y para el catalizador bimetálico Cu-Ru/Al₂O₃ se obtuvieron tamaños de cristalito promedio de 7.58 nm para los cristalitos de Cu y 6.36 nm para los cristalitos de Ru metálico.

Tabla 3. Cálculo del tamaño de cristalito estimado por la ecuación de Scherrer

Catalizador Monometálico	Especie	Tamaño de cristalito (nm)	Catalizador Bimetálico	Especie	Tamaño de cristalito (nm)
Pt-MOR	Pt	9.14	Pt-Ru/MOR	Pt	9.14
				Ru	N.D.
Pd-MOR	Pd	7.57	Pd-Ru/MOR	Pd	8.38
				Ru	10.09
Cu-MOR	Cu	N.D.	Cu-Ru/MOR	Cu	9.35
				Ru	8.86
Ru-MOR	Ru	9.09			

Pt-Al ₂ O ₃	Pt	13.19	Pt-Ru/ Al ₂ O ₃	Pt	12.67
				Ru	7.97
Pd- Al ₂ O ₃	Pd	17.72	Pd-Ru/Al ₂ O ₃	Pd	7.58
				Ru	7.20
Cu- Al ₂ O ₃	Cu	N.D.	Cu-Ru/Al ₂ O ₃	Cu	N.D.
				Ru	6.36
Ru- Al ₂ O ₃	Ru	9.65			

N.D.=no detectable

Con base en los resultados de la estimación de tamaño cristalito podemos observar una ligera disminución en los catalizadores soportados en mordenita, específicamente para el catalizador Cu-Ru/MOR en donde las especies de Ru disminuyen un 2% respecto del tamaño de cristalito del catalizador monometálico Ru/MOR, dicha disminución se hace más notoria para todos los catalizadores soportados sobre alúmina, como en el caso del catalizador Pt-Ru/Al₂O₃, en donde el tamaño de cristalito disminuye 3% y 17% para las especies de Pt y Ru respectivamente, para el catalizador Pd-Ru/Al₂O₃ el tamaño correspondiente a los cristalitos de Pd y Ru disminuye 57% y 25% respectivamente, mientras que, para el catalizador bimetalico Cu-Ru/Al₂O₃ la disminución es detectable para los cristalitos de Ru con un 34% menor que el monometálico Ru/Al₂O₃, esta disminución de intensidad observada según la literatura consultada es atribuida a los cristalitos metálicos del catalizador sugiere algún tipo de interacción entre los metales impregnados, posiblemente a la formación de la aleación bimetalica [79] en donde realizan la síntesis de un catalizador Pd-Ru/Al₂O₃ y confirman la formación de una aleación bimetalica por DRX apoyados por análisis de microscopía electrónica de transmisión.

6.2. Fisisorción de nitrógeno

Los catalizadores bimetalicos reducidos fueron sometidos a pruebas de fisisorción de nitrógeno para analizar sus propiedades texturales. En la Figura 15 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores bimetalicos sintetizados, en el inciso (a) se presenta el catalizador Pt-Ru/MOR, se pude apreciar una isoterma que se aproxima a una tipo II típica de materiales porosos según la IUPAC [80], se observa un ligero efecto de adsorción por debajo

de los 10 cm³/g hasta presiones relativas altas en el rango de 0.95 P/P₀ cuando se aprecia un salto importante de la capacidad de adsorción por parte del material de hasta 41 cm³/g, el ciclo de histéresis producto de la condensación capilar es de tipo H3 entre 0.85 P/P₀ - 0.95 P/P₀ característicos de cavidades con forma de hendidura (slit-shaped pore en inglés) [74–76]. Para el caso del catalizador Pd-Ru/MOR presentado en el inciso (b), podemos apreciar que la isoterma de adsorción también es de tipo II indicativo de la presencia de macroporos en la estructura, se puede identificar un ciclo de histéresis tipo 3 a partir de 0.79 P/P hasta cerca de P/P₀=1 como producto de condensación capilar en los poros. Estas características son similares para el catalizador Cu-Ru/MOR mostrado en el inciso (c), donde se presenta una mínima adsorción por debajo 10cm³/g, desde la zona de baja presión hasta alrededor de P/P₀<0.85, donde inicia el ciclo de histéresis tipo H3 identificado también en los catalizadores anteriores. En los incisos (d), (e) y (f) se presentan las isotermas de adsorción-desorción realizadas a los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina, para el catalizador Pt-Ru/Al₂O₃ (d) se observa una isoterma tipo IV característica de mesoporos según la IUPAC [80], podemos apreciar que se presenta un ciclo de histéresis tipo H1, con un decaimiento pronunciado en la curva de desorción a partir de 0.09 P/P₀ hasta 0.05 P/P₀ lo cual sugiere una disposición de poros interconectados con forma de tintero [81–83]. Para el catalizador Pd-Ru/Al₂O₃ (e) una isoterma tipo IV, se puede observar que el efecto de la condensación capilar en la red de mesoporos interconectados produce el ciclo de histéresis tipo H1 a partir de P/P₀=0.62 hasta P/P₀=0.98, presente en materiales similares [86]. La isoterma de adsorción-desorción del catalizador Cu-Ru/Al₂O₃ (f) también fue identificada como tipo IV según la definición de la IUPAC, de igual manera un ciclo de histéresis tipo H1 fue identificado atribuido a los materiales con mesoporos interconectados.

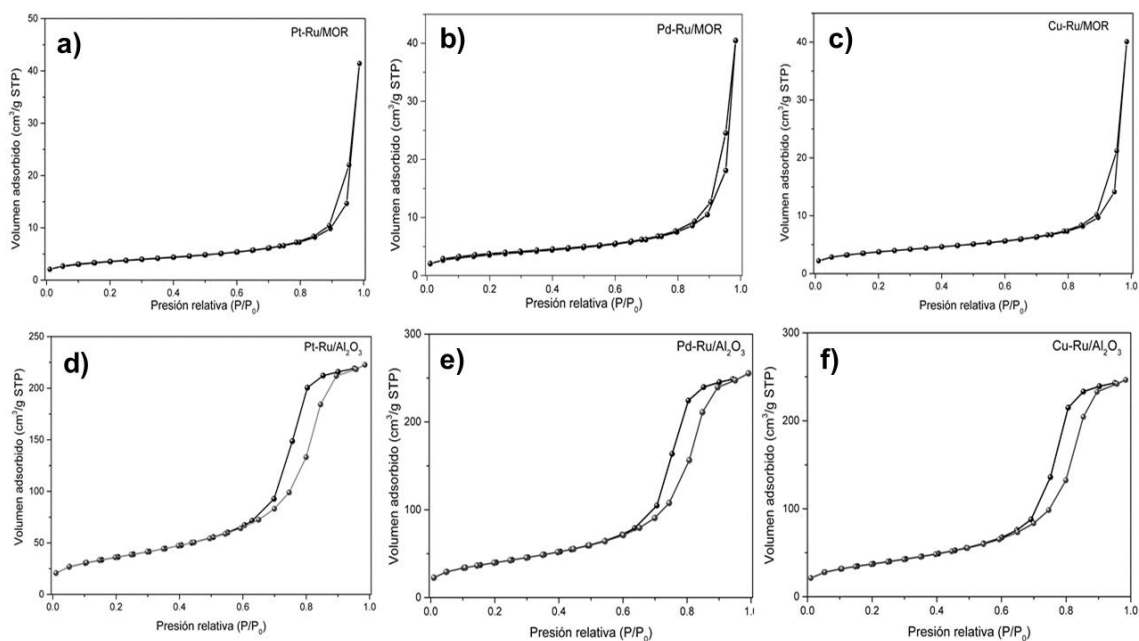


Figura 15. Isothermas de adsorción de los catalizadores bimetálicos

En la figura 16 se presentan las distribuciones de poro de los catalizadores bimetálicos, en los incisos (a), (b) y (c) se muestran los catalizadores soportados en mordenita, y se puede ver que, para las 3 muestras hay una distribución poco uniforme con un tamaño predominante alrededor de 25 nm, lo cual coincide con materiales mesoporosos similares reportados en la literatura [77–80]. En los incisos (d), (e) y (f) se presenta la distribución de poros para los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina. Se puede apreciar que un tamaño entre 8 y 10 nm predomina para los 3 catalizadores soportados, para el catalizador Pt-Ru/Al₂O₃ se puede identificar un volumen de 0.75 cm³/g nm, 0.74 cm³/g nm para Pd-Ru/Al₂O₃ y 0.95 cm³/g nm para Cu-Ru/Al₂O₃. Esta distribución uniforme y con preferencia a tamaños de poro por debajo de 10 nm, coincide con trabajos reportados en la literatura, como lo reportado por Zhaorong Zhang *et al.* [91] donde reportan la síntesis de gamma alúmina obteniendo la estructura

mesoporosa típica del soporte, incluso en soportes impregnado con metales como el platino con en el trabajo reportado por Chatchai *et al.* [92].

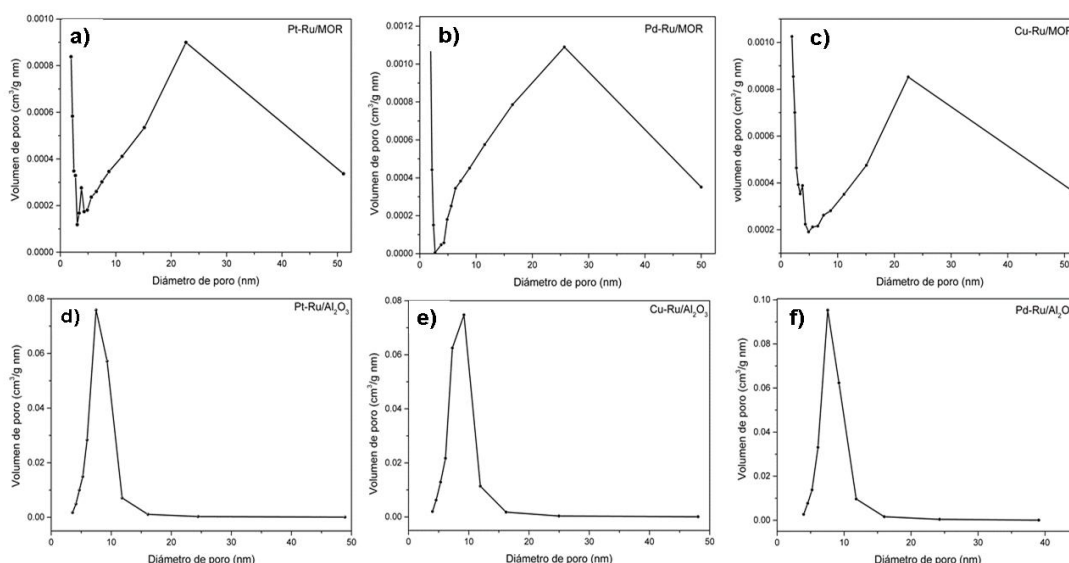


Figura 16. Distribución de tamaño de tamaño de poro para los catalizadores bimetálicos

En la Tabla 4 se resumen los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados. Se puede apreciar una disminución del área superficial de los catalizadores bimetálicos soportados en mordenita respecto de su soporte, este cambio textural es posiblemente debido al tratamiento de reducción bajo una corriente de H₂ a 550°C, ocasionando la pérdida del área superficial y con ello la drástica modificación en la morfología de los poros, por lo que un tratamiento a temperatura menor pueda evitar este fenómeno [93]. En el caso de los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina la ligera disminución de área superficial puede ser atribuido como resultado de la impregnación con la solución bimetálica al soporte de alúmina puro [94].

Tabla 4. Propiedades texturales de los catalizadores reducidos y soportes puros

Catalizador o soporte	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen total de poro BJH (cm ³ /g)	Diámetro de poro BJH (nm)	Ciclo de histéresis
MOR[82]	314	0.01	0.59	H3
Pt-Ru/MOR	12	0.06	25	H3
Pd-Ru/MOR	12	0.06	24	H3
Cu-Ru/MOR	13	0.06	23	H3
Al ₂ O ₃ [68]	196	0.43	8	H1
Pt-Ru/Al ₂ O ₃	129	0.34	8	H1
Pd-Ru/Al ₂ O ₃	141	0.39	8	H1
Cu-Ru/Al ₂ O ₃	132	0.38	8	H1

6.3. Microscopía electrónica de barrido con detector de energía de dispersión de rayos X (EDS)

En la Figura 17 se aprecian las micrografías con aumento x1000 y x5000 correspondientes al soporte de alúmina puro reducido. Se puede observar un conjunto de formas irregulares en su mayoría y se distinguen formas semiesféricas de alrededor de 15 μm , mientras que en los resultados del EDS podemos observar la presencia del aluminio y oxígeno como únicos elementos presentes en el soporte puro.

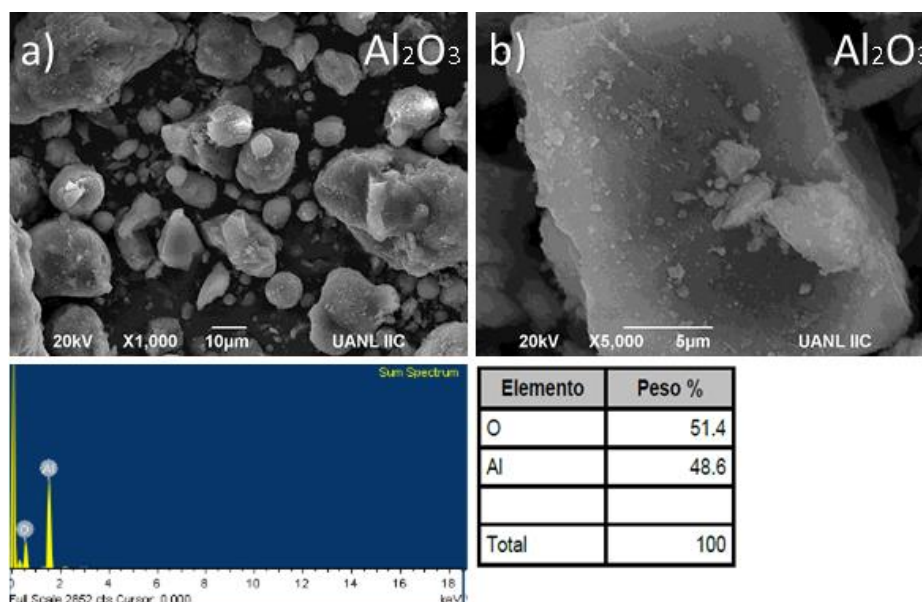


Figura 17. Micrografías del soporte puro γ - Al_2O_3 : a) x1000 b) x5000

En la Figura 18 se presentan las micrografías para el caso del catalizador Pd-Ru/ Al_2O_3 , podemos observar que predominan las formas irregulares, en su mayoría entre 5 y 30 μm en el análisis por EDS se obtuvieron composiciones en peso de Pd y Ru de 1.12% y 2.09% respectivamente.

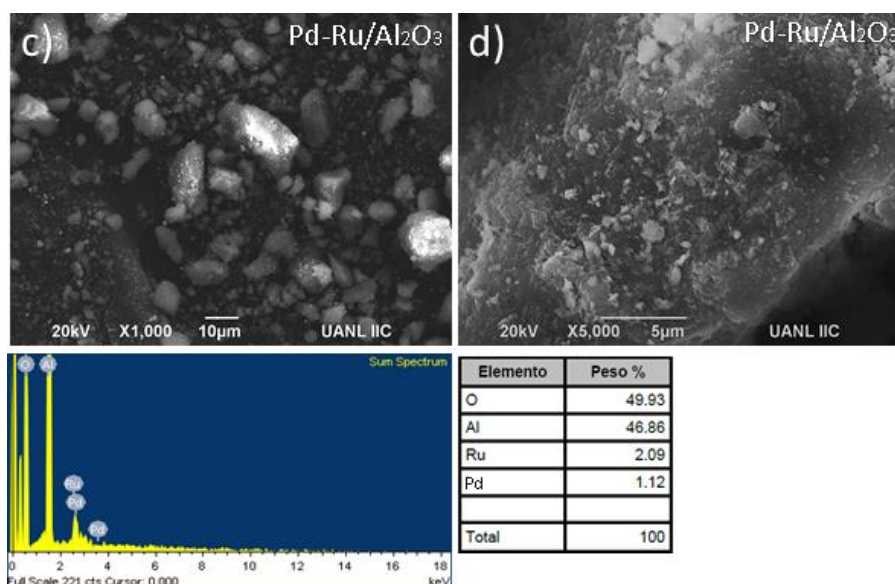


Figura 18. Micrografías del catalizador Pd-Ru/ Al_2O_3 : c) x1000 d) x5000

En la Figura 19 se muestran las micrografías del catalizador Pt-Ru/Al₂O₃ reducido. En la magnificación x5000 se puede apreciar que las formas irregulares alrededor de los 15 µm son predominantes a diferencia de las formas semi esféricas identificadas en el soporte puro. En los resultados del análisis EDS se obtuvieron composiciones en peso de 2.36% y 2.55% para Pt y Ru respectivamente lo cual se aproxima a la composición teórica 2% de los metales impregnados durante la síntesis.

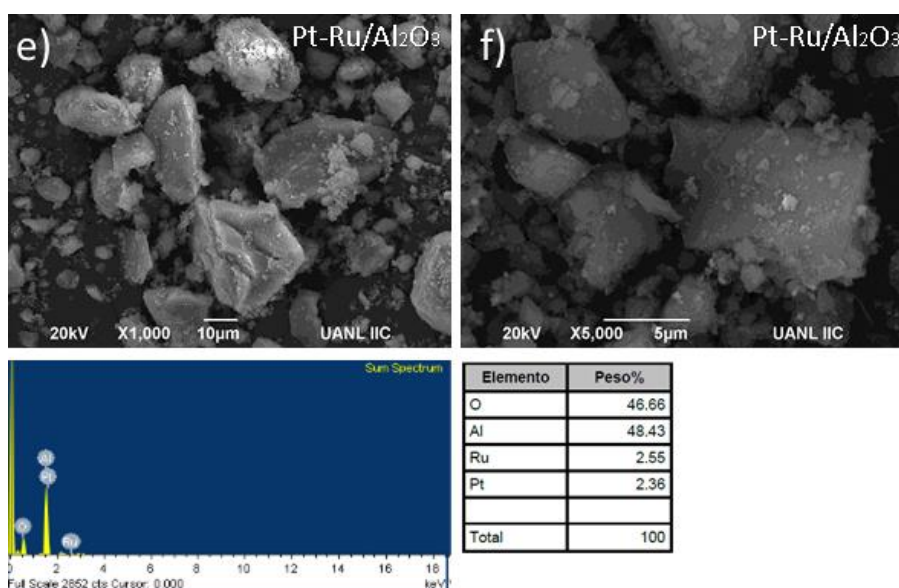


Figura 19. Micrografías del catalizador Pt-Ru/Al₂O₃: e) x1000 f) x5000

En la Figura 20 se muestran las micrografías para el catalizador Cu-Ru/Al₂O₃, al igual que en los catalizadores sintetizados mostrados anteriormente, se puede identificar de manera general en la magnificación x1000 una variedad de formas irregulares de alrededor de 10 µm, la composición en peso obtenida para este catalizador fue de 1.67% y 2.64% del Cu y Ru respectivamente.

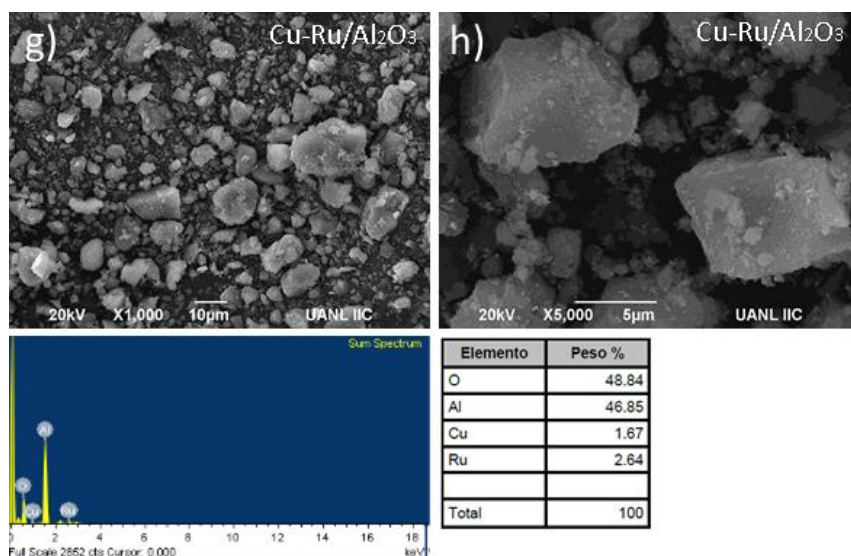


Figura 20. Micrografías del catalizador Cu-Ru/ Al_2O_3 : g) x1000 h) x5000

Si bien no es muy claro el efecto de la adición de los metales en el soporte, podemos apreciar la ausencia de las formas semi esféricas identificadas en el soporte puro, los porcentajes obtenidos de los análisis EDS sugieren que hubo una adición de los metales al soporte puro lo que pudo ocasionar el ligero cambio morfológico mencionado. En la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos mediante el análisis EDS en el cual se confirmó la presencia de los elementos metálicos impregnados a los soportes de alúmina, anteriormente ya se mencionó que se obtuvieron porcentajes teóricos aproximados a los porcentajes teóricos calculados para la síntesis (2% P/P). Hay que mencionar que el hecho de que algunas cantidades obtenidas sean mayores al 2% con el que fueron sintetizados los catalizadores, no significa que la síntesis haya sido deficiente, si no que las zonas mapeadas durante el análisis EDS pudieran presentar algún tipo de aglomeramiento de grupos metálicos que en conjunto sobrepasen el porcentaje teórico, de la misma manera para las cantidades menores al 2% obtenidas reportadas en los catalizadores.

Tabla 5. Porcentajes en peso obtenidos por EDS

Catalizador	Porcentaje teórico (P/P)	Porcentaje obtenido por EDS (P/P)
Pd-Ru/Al ₂ O ₃		1.12-2.09
Pt-Ru/Al ₂ O ₃	2-2	2.55-2.36
Cu-Ru/Al ₂ O ₃		1.67-2.64

6.4. Evaluación de la actividad catalítica

En la Figura 21 podemos observar que, con el catalizador Pt-Ru/MOR se obtienen conversiones de 8%, 5% y 15% aproximadamente en estado estable, a 350 °C, 450 °C y 550 °C respectivamente, mientras que para el catalizador Cu-Ru/MOR se obtuvieron conversiones de 8%, 9% y 10% a las mismas temperaturas y por último con el catalizador Pd-Ru/MOR se obtuvieron conversiones de 22% a 350 °C, alrededor de 14% para 450 °C y 28% a 550 °C. Es notorio la baja conversión de metano en rangos de operación por debajo de los 550 °C, debido a que la oxidación parcial del metano se lleva a cabo con grandes requerimientos energéticos, como consecuencia de la alta barrera de activación (440 kJ/mol) del enlace sigma C-H de la molécula de metano [95].

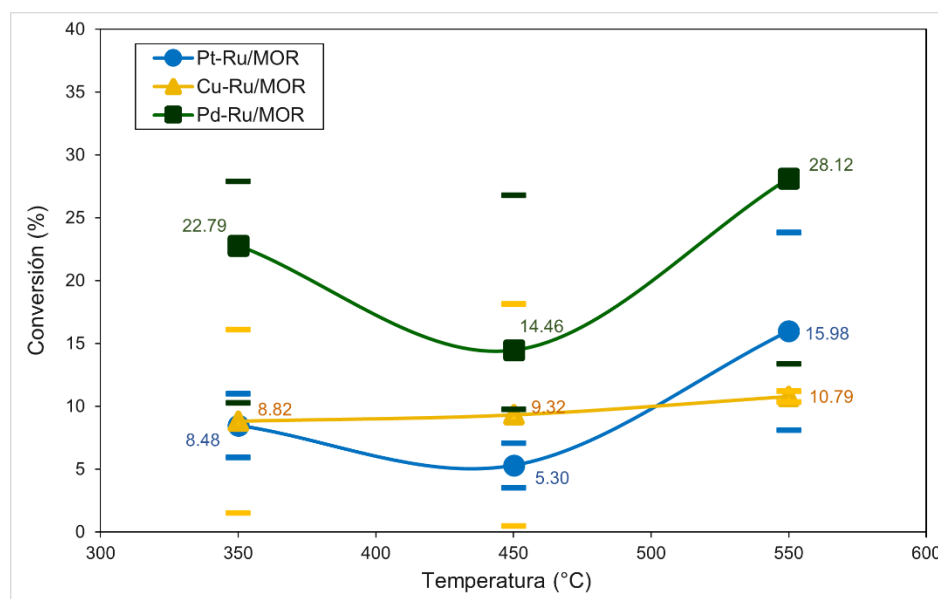


Figura 21. Conversión de metano con catalizadores soportados en mordenita

La conversión catalítica de metano sobre catalizadores bimetálicos soportados en alúmina a temperaturas de operación de 550 °C, 650 °C y 750 °C se muestra en la Figura 22 podemos observar que para el catalizador Pt-Ru/Al₂O₃ se obtuvieron conversiones de 45%, 64% y 71% respectivamente, en el caso del catalizador Cu-Ru/ Al₂O₃ se obtuvieron 20%, 45% y 85% bajo las mismas condiciones, mientras que para el catalizador bimetálico Pd-Ru/ Al₂O₃ las conversiones obtenidas fueron de 29%, 49% y 70%, es claro el efecto positivo que tiene la temperatura sobre la oxidación de metano, sin embargo, aún más importante es la sinergia entre ambos metales depositados, es muy posible que la mayor actividad catalítica del material Cu-Ru/Al₂O₃ sobre los otros catalizadores es debida a la formación de algún tipo de estructura o aleación sobre el soporte, como lo sugieren G.J. Kim *et al.* [79], en donde confirman la formación de una aleación bimetálica en Pd-Ru/Al₂O₃, mediante DRX y apoyados en otras técnicas de caracterización estructural como microscopía electrónica de transmisión (TEM), basados en la premisa de que la disminución de la intensidad de los picos en el difractograma atribuidos a los metales respecto del material monometálico sugiere la aleación bimetálica. Aunado a esto, debemos tomar en cuenta la naturaleza metálica que tiene nuestro material y su interacción con la molécula de hidrocarburo, recordemos que el primer paso para la oxidación del metano es la escisión del enlace C-H [96]. Xing *et al.* [97] reportaron la disociación del metano sobre superficies metálicas basados en cálculos de densidad teórica funcional, y encontraron que la energía necesaria para dicho rompimiento de enlace disminuye en el orden de: Pt > Ru > Pd > Cu, por lo tanto, teóricamente es más fácil la disociación de metano sobre una especie de cobre que sobre metales de transición, al menos para el inicio de la reacción. Los porcentajes de conversión obtenidos usando los catalizadores soportados en alúmina son muy similares a los resultados reportados en algunas investigaciones como lo reportado por A.S. Al Fatesh *et al.* [98] quienes obtuvieron un 60% usando un catalizador Ni-Fe/Al₂O₃, también lo reportado por Castellazzi *et al.* [99] quienes alcanzaron una conversión de 85% usando un catalizador Pt-Pd/Al₂O₃, o una de las conversiones más altas obtenidas en la literatura reportada por Wysocka *et*

a/. [24]quienes alcanzan un 95% usando un catalizador Ru-Ni/Al₂O₃, por mencionar algunas.

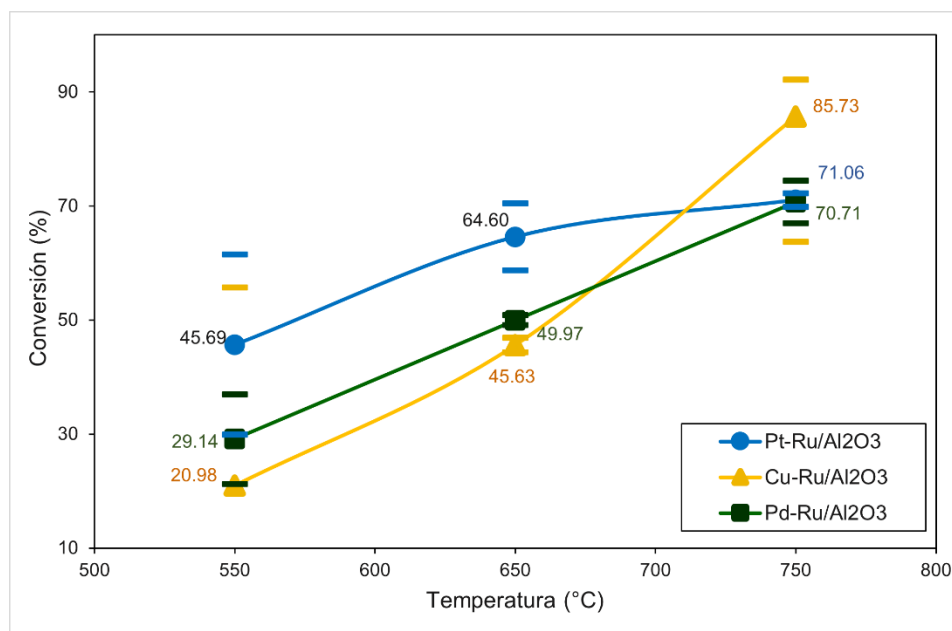


Figura 22. Conversión de metano con catalizadores soportados en γ -alúmina

En la Tabla 6 se resumen los resultados de las reacciones de oxidación de metano. Se realizó el cálculo de la selectividad y rendimiento hacia los productos de interés comercial mencionados anteriormente. Para la serie de catalizadores bimetalicos soportados en mordenita, los resultados más altos alcanzados hacia metanol fueron con el catalizador Pt-Ru/MOR a una temperatura de 450 °C, mientras que, con los catalizadores basados en alúmina, en la mayoría de los casos el metanol no fue detectado o se obtuvo en cantidades despreciables. En el caso de la producción de formaldehído con los catalizadores bimetalicos soportados en mordenita, el material sintetizado Cu-Ru/MOR alcanzó 41% de selectividad, mientras que, de la serie de catalizadores soportados en alúmina, el más selectivo fue Pt-Ru/Al₂O₃ con un 71% hacia formaldehído a una temperatura de 650 °C. De la misma manera este último catalizador obtuvo el rendimiento más alto hacia formaldehído con 51%. La mayoría de los catalizadores restantes alcanzaron rendimientos por debajo del 5% hacia formaldehído a excepción de la reacción a 750 °C con el catalizador de Pd-

Ru/Al₂O₃ que obtuvo 36% de selectividad. De manera general Se puede apreciar una gran influencia de la temperatura en la reacción con base en los resultados de conversión, en el caso de los catalizadores soportados en mordenita a excepción del catalizador Cu-Ru/Al₂O₃ los catalizadores restantes aumentan la conversión hasta 15% y 28% a una temperatura de 550 °C. En el caso de los catalizadores soportados en alúmina este efecto se hace más notorio, ya que las conversiones que se alcanzan son de 70%, 71% y 85% para Pt-Ru/Al₂O₃, Pd-Ru/Al₂O₃ y Cu-Ru/Al₂O₃ respectivamente, cuando se aumenta la temperatura de 550 °C hasta 750 °C, este efecto en el aumento de la conversión ya se ha reportado anteriormente [100], y es más significativo cuando se habla de la selectividad, específicamente de la producción de metanol, ya que, los porcentajes obtenidos son bajos para la mayoría de los materiales de las 2 series de catalizadores bimetalicos soportados en alúmina y mordenita, lo que sugiere que el metanol se ve drásticamente afectado y se convierte en otros compuestos derivados, como en lo reportado por Lanza *et al.* [101], quien describe que a altas temperaturas la conversión se acerca al 100%, y a medida que nos acercamos a la combustión total, aparecen CO, CO₂ y H₂O, que disminuyen la selectividad hacia los productos de interés como el metanol, lo que explicaría la baja selectividad que se alcanzó. Sin embargo, la transformación de metanol no finaliza en CO y CO₂. Sabemos de antemano que la ruta de conversión de metano involucra una alta dependencia a la temperatura, para poder activar los enlaces C-H de la molécula [102] tal y como se presenta en nuestros resultados de conversión, principalmente con los catalizadores soportados en alúmina (Figura 22) donde se obtienen los más altos resultados, esto sugiere que, a medida que el metano se empieza a transformar en metanol, este producto que es más inestable que el metano, a su vez se mezcla con otros compuestos derivados de la combustión o con los reactivos que están aún sin interaccionar, esto puede inferirse con base en las cantidades de formaldehído producidas y a la baja presencia de metanol. Esto puede ilustrarse tomando el ejemplo del catalizador Pt-Ru/Al₂O₃ que fue el más selectivo, la reacción empieza a los 550 °C, ya se ha reportado anteriormente que incluso por debajo de esa temperatura

el metanol se hace presente, entonces podríamos esperar que en ese instante el metanol ya esté producido [102], conforme avanza la reacción el metano empieza a descomponerse en metanol pero este al ser más reactivo se transforma a su vez en subproductos de combustión, con el aumento gradual de la temperatura el metanol podría oxidarse hasta formaldehído y otras especies secundarias, este comportamiento sigue hasta los 650 °C donde el proceso se hace más selectivo hacia formaldehído en un 78%, hasta que la producción de formaldehído disminuye a 65% con el aumento de la temperatura a los 750 °C , posiblemente por la conversión del formaldehído a productos de combustión [103,104]. La promoción del formaldehído principalmente con el catalizador de Pt-Ru/Al₂O₃ puede ser atribuida a la interacción de la fase gaseosa reactiva con la superficie del material sintetizado, la estructura cristalina del catalizador juega un papel primordial en la reacción y en el caso del catalizador de platino se identificaron los planos (111), (200), (220) y (311) característicos de la fase cúbica centrada en las caras (fcc) del platino metálico, ya se ha reportado que en presencia de estos planos cristalinos en los materiales catalíticos usados, las conversiones de metano son altas [24,28,47,105–107] podríamos inferir que la manera preferencial que tiene el metano sobre los planos mencionados o incluso algún plano específico de las especies de platino podrían ser el o los causantes de la alta selectividad hacia formaldehído como subproducto de la conversión primaria a hacia metanol, ya que, si analizamos las estructuras de los otros catalizadores sintetizados, en el caso del catalizador Pd-Ru/Al₂O₃ los planos identificados para las especies de rutenio metálico fueron los mismos que en el catalizador de platino, pero para el caso de los cristales de paladio metálico los planos identificados fueron (111), (200) y (220) de acuerdo con PDF no. 03-065-2867. En este catalizador se pueden apreciar casi los mismos planos del paladio que los identificados para el platino en el catalizador Pt-Ru/Al₂O₃ a excepción del plano (311), pero en el caso del catalizador de paladio, aunque la conversión de metano aumentó de 29% a 70%, la selectividad solo se incrementó de 7% a 36% hacia formaldehído, aunado a esto, para el catalizador de Cu-Ru/Al₂O₃ donde los únicos planos identificados fueron (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112)

según la PDF no. 01-089-3942 atribuidos al rutenio metálico, la conversión fue la máxima para todos los catalizadores con un 85% pero con una selectividad notablemente baja del menos de 3% hacia formaldehído. Esto puede ilustrarnos la relevancia de la configuración cristalina del catalizador y su impacto en la conversión de metano hacia formaldehído principalmente. Algo que vale la pena mencionar es que, la relación que tiene la selectividad al menos la del metanol con la conversión, a menudo se presenta como una compensación de la primera, esto quiere decir, que cuando se tienen conversiones altas la selectividad hacia metanol disminuye debido a la sobreoxidación que sufre este último ya que el metanol es más reactivo que el metano [91,92]. Esto puede comprobarse con nuestros resultados del catalizador de Cu-Ru/Al₂O₃ el cual obtuvo conversiones de 35%,45% y 85% con una selectividad nula de metanol, y de ≈3% como selectividad máxima hacia formaldehído, a diferencia del catalizador de Pt-Ru/Al₂O₃ , el cual incrementa la conversión de metano de 45%, 65% y 71% , igualmente con una selectividad nula de metanol pero con selectividades de 3%, 78% y 64%. Nuestros resultados de selectividad hacia formaldehído se encuentran dentro del rango de resultados más altos hasta ahora reportados, como lo reportado por Holmen *et al.* [110], quienes obtienen una conversión de metanol de 14% y una selectividad hacia formaldehído de 32% a 650 °C, o el caso de la investigación realizada por Michalkiewicz *et al.* [111], que obtuvieron una conversión de metano de 11% y una selectividad hacia formaldehído de 25%. Hay que resaltar que el comportamiento de la selectividad con el catalizador que se sintetizó basado en platino es similar a lo reportado por Maldonado *et al.* [107], en donde realizan la oxidación de metanol para la producción de formaldehído y obtienen una disminución de la selectividad de formaldehído con el aumento de la temperatura de reacción, esta es una de las investigaciones que mejor resultado ha reportado con una conversión máxima de 70 % y selectividad de 93%. Las altas conversiones son un requisito indispensable para poder desarrollar sistemas catalíticos efectivos posteriores, en donde se deba primero sacrificar un poco la conversión para poder obtener buenos rendimientos hacia los subproductos deseados [102], por lo que, con nuestros resultados obtenidos nos

unimos a las propuestas del desarrollo de un sistema donde no exista una compensación conversión-selectividad tan marcada y que pudiera ser desfavorable.

Tabla 6. Evaluación de la actividad catalítica.

Catalizador	Temperatura (°C)	Conversión de metano (%)	Selectividad (%)		Rendimiento (%)	
			CH ₃ OH	CH ₂ O	CH ₃ OH	CH ₂ O
Pt-Ru/MOR	350	8	-	27.46	-	2.33
	450	5	0.07	12.00	-	0.65
	550	16	0.04	31.62	-	5.15
Pd-Ru/MOR	350	22	-	5.68	-	0.86
	450	14	0.01	6.16	-	0.92
	550	28	0.03	1.93	0.02	0.55
Cu-Ru/MOR	350	8	0.02	41.09	-	3.45
	450	9	-	4.56	-	0.43
	550	10	0.01	2.51	-	0.38
Pt-Ru/Al ₂ O ₃	550	45	-	3.00	-	1.37
	650	64	-	78.15	-	51.42
	750	71	-	64.39	-	45.73
Pd-Ru/Al ₂ O ₃	550	29	-	7.25	-	2.11
	650	49	-	9.24	-	4.62
	750	70	-	36.54	-	25.83
Cu-Ru/Al ₂ O ₃	550	20	-	2.66	-	0.94
	650	45	-	0.43	-	0.20
	750	85	-	1.43	-	1.22

6.5. Reducción a temperatura programada

El análisis de reducción a temperatura programada se realizó al catalizador Cu-Ru/Al₂O₃, que presentó la mayor conversión de metano. El perfil de reducción se presenta en la figura 23, podemos observar un pico alrededor de 100 °C, el cual ha sido identificado previamente [95,96] como el resultado de la reducción de las especies de Ru⁺⁴ presentes en los materiales sintetizados con RuCl₃ como sal precursora, tal y como se presenta en la ecuación 8:



El pico más intenso y ancho alrededor de 240 °C es atribuido a la reducción de las especies de Cu⁺², mazzieri *et al.* [113] reportan que un pico con estas proporciones es de esperarse cuando el porcentaje metálico es del 2% teniendo como sal precursora el Cu (NO₃)₃·3H₂O, proceso representado en la ecuación 9:



Si bien es cierto que ambos metales, se encuentran en la misma proporción (2-2% P/P) sobre el soporte, podría esperarse que el tamaño de las señales en el perfil de reducción sea equitativo, sin embargo, hay una clara diferencia entre el pico atribuido a la reducción de las especies de rutenio y de cobre. Esto no quiere decir que el cobre se encuentre en mayor cantidad en el soporte, ya que los resultados previos de EDS nos muestran un porcentaje en peso de 1.67 y 2.64 para el cobre y rutenio respectivamente, esta diferencia en los picos de reducción puede ser causada por el efecto que tiene el rutenio sobre el cobre, ya se mencionó anteriormente en la sección de difracción de rayos X el efecto como “promotor de dispersión” que tiene el rutenio. Si el cobre se encuentra altamente disperso en el soporte, significa que hay mayor número de partículas expuestas y por lo tanto una mayor adsorción de hidrógeno durante la reducción a diferencia del rutenio, que, si bien se presenta en mayor composición porcentual en los análisis EDS mencionados, por medio de difracción de rayos X se puede

confirmar la formación de aglomerados de rutenio de mayor tamaño, pero con partículas poco expuestas y como consecuencia el poco consumo de hidrógeno durante la reducción a temperatura programada.

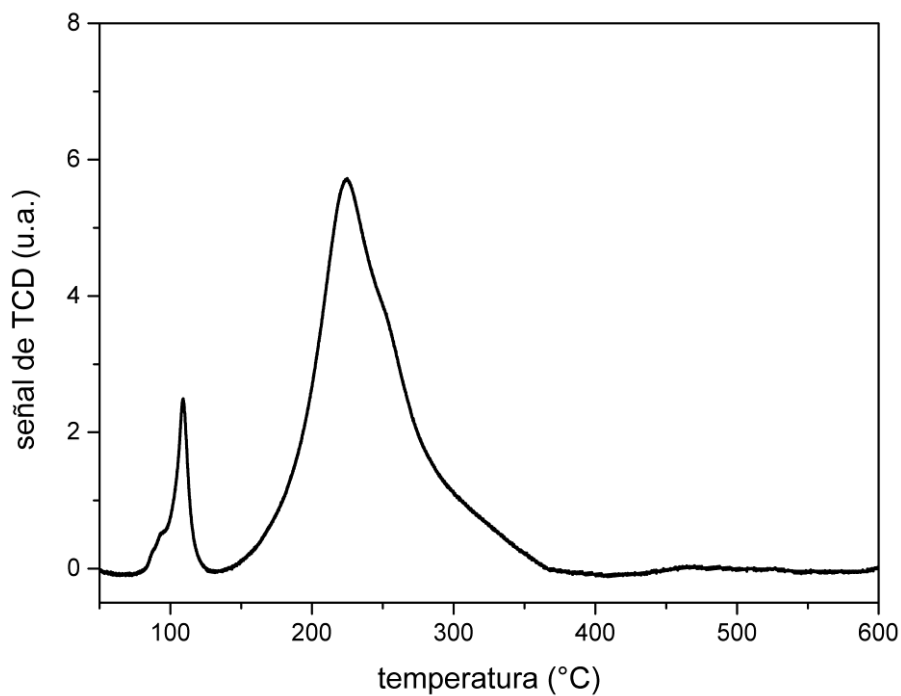


Figura 23. TPR-H₂ del catalizador Cu-Ru/Al₂O₃

CAPITULO 7

7. Conclusiones

- De acuerdo con los patrones de difracción de Rayos-X se identificaron nanocristales metálicos los cuales, basados en la literatura consultada, es el resultado de la interacción entre ellos y/o con el soporte, promoviendo la formación de posibles sitios reactivos en la superficie.
- Los catalizadores sintetizados soportados en alúmina mostraron la mayor área superficial, esto, combinado con la temperatura de la reacción puede explicar la alta actividad catalítica del material.
- La presencia de los metales impregnados en el soporte solo pudo ser identificada por el análisis EDS, el cual muestra una presencia aproximada a las concentraciones calculadas para la síntesis de los materiales.
- Se obtuvo un 85% de conversión de metano, lo cual es 5% menos que la conversión más alta consultada, pero a 50 °C menos, lo que sugiere una conversión de nuestro material sintetizado con menos requerimientos energéticos que algunas investigaciones reportadas.
- Los resultados de selectividad hacia metanol fueron bajos, pero es importante resaltar que, los resultados hacia formaldehído fueron de los más altos reportados en la literatura consultada con el catalizador Pt-Ru/Al₂O₃.

8. Recomendaciones

- El estudio de los catalizadores bimetálicos al menos para Cu-Ru/Al₂O₃ mostró conversión alta comparado con los otros catalizadores, es recomendable analizar hasta qué punto la relación Cu:Ru:Al₂O₃ es efectiva en la conversión de metano a diferentes temperaturas, no solo por el efecto benéfico en el rendimiento catalítico, si no también, que la incorporación de un material relativamente más económico podría hacer el proceso más viable.
- Es importante investigar el efecto de temperaturas más bajas en la reacción, esto debido a que con el aumento de la temperatura disminuye la selectividad de metanol y hasta cierto grado la selectividad del formaldehído.
- Es recomendable realizar el tratamiento de reducción a una temperatura menor en las zeolitas, esto para evitar la drástica disminución de las propiedades texturales del material y con ello la posibilidad de una alta actividad catalítica, para eso se podrían apoyar en análisis TGA para evaluar primero la estabilidad del soporte.
- Un estudio más a fondo de la sinergia entre Pt, Ru y Cu podría resultar en un catalizador óptimo que promueva una buena conversión y altas selectividades hacia los productos de interés comercial propuestos.
- La inclusión de especies metálicas específicas que pudieran producir algunas estructuras similares al platino, como la plata o el cobalto pudieran ser un buen objeto de estudio en la reacción de oxidación de metano.
- Sería interesante el desarrollo de algún catalizador hidrofóbico, esto para investigar cómo se desarrolla la reacción sin interacciones del material con el vapor de agua durante la combustión completa del metano y verificar si tiene algún beneficio en cuanto a rendimientos.

9. Referencias bibliográficas

- [1] E. V. Kondratenko *et al.*, “Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: Current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 2, pp. 366–381, 2017, doi: 10.1039/c6cy01879c.
- [2] E. McFarland, “Unconventional chemistry for unconventional natural gas,” *Science* (80-.), vol. 338, no. 6105, pp. 341–342, 2012, doi: 10.1126/science.1226840.
- [3] A. de Klerk, “Engineering evaluation of direct methane to methanol conversion,” *Energy Sci. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 60–70, 2015, doi: 10.1002/ese3.51.
- [4] F. Dong, Y. Wang, B. Su, Y. Hua, and Y. Zhang, “The process of peak CO₂ emissions in developed economies: A perspective of industrialization and urbanization,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 141, no. July 2018, pp. 61–75, 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.10.010.
- [5] P. Ghosh *et al.*, “Assessment of methane emissions and energy recovery potential from the municipal solid waste landfills of Delhi, India,” *Bioresour. Technol.*, pp. 611–615, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2018.10.069.
- [6] B. Purmessur and D. Surroop, “Power generation using landfill gas generated from new cell at the existing landfill site,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 3, p. 103060, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103060.
- [7] D. Cudjoe, M. S. Han, and A. P. Nandwardhana, “Electricity generation using biogas from organic fraction of municipal solid waste generated in provinces of China: Techno-economic and environmental impact analysis,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 203, no. January, p. 106381, 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106381.
- [8] L. P. Joseph and R. Prasad, “Assessing the sustainable municipal solid

- waste (MSW) to electricity generation potentials in selected Pacific Small Island Developing States (PSIDS)," *J. Clean. Prod.*, vol. 248, p. 119222, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119222.
- [9] K. B. Golubev, T. I. Batova, N. V. Kolesnichenko, and A. L. Maximov, "Synthesis of C₂–C₄ olefins from methanol as a product of methane partial oxidation over zeolite catalyst," *Catal. Commun.*, vol. 129, no. April, 2019, doi: 10.1016/j.catcom.2019.105744.
- [10] D. Pashchenko, "Experimental study of methane reforming with products of complete methane combustion in a reformer filled with a nickel-based catalyst," *Energy Convers. Manag.*, vol. 183, no. September 2018, pp. 159–166, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.12.102.
- [11] J. C. S. Araújo *et al.*, "The role of Pt loading on La₂O₃-Al₂O₃ support for methane conversion reactions via partial oxidation and steam reforming," *Fuel*, vol. 254, no. June, p. 115681, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115681.
- [12] G. SriBala, D. Michiels, C. Leys, K. M. Van Geem, G. B. Marin, and A. Nikiforov, "Methane reforming to valuable products by an atmospheric pressure direct current discharge," *J. Clean. Prod.*, vol. 209, pp. 655–664, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.203.
- [13] X. Meng, X. Cui, N. P. Rajan, L. Yu, D. Deng, and X. Bao, "Direct Methane Conversion under Mild Condition by Thermo-, Electro-, or Photocatalysis," *Chem*, vol. 5, no. 9, pp. 2296–2325, 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2019.05.008.
- [14] H. Peng, A. Wang, P. He, J. Harrhy, S. Meng, and H. Song, "Solvent-free catalytic conversion of xylose with methane to aromatics over Zn-Cr modified zeolite catalyst," *Fuel*, vol. 253, no. March, pp. 988–996, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.05.088.

- [15] M. Scapinello, E. Delikonstantis, and G. D. Stefanidis, "Direct methane-to-ethylene conversion in a nanosecond pulsed discharge," *Fuel*, vol. 222, no. March, pp. 705–710, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.03.017.
- [16] Y. Budak and Y. Devrim, "Comparative study of PV/PEM fuel cell hybrid energy system based on methanol and water electrolysis," *Energy Convers. Manag.*, vol. 179, no. October 2018, pp. 46–57, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.10.053.
- [17] D. Zhang, M. Yang, and X. Feng, "Aromatics production from methanol and pentane: Conceptual process design, comparative energy and techno-economic analysis," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 126, pp. 178–188, 2019, doi: 10.1016/j.compchemeng.2019.04.002.
- [18] T. B. Bonenkamp, L. M. Middelburg, M. O. Hosli, and R. F. Wolffenbuttel, "From bioethanol containing fuels towards a fuel economy that includes methanol derived from renewable sources and the impact on European Union decision-making on transition pathways," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 120, p. 109667, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109667.
- [19] M. C. L. Santos *et al.*, "Direct Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell to Converting Methane into Methanol," *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 39, pp. 11430–11434, 2019, doi: 10.1002/slct.201902421.
- [20] M. Gautier, V. Rohani, and L. Fulcheri, "Direct decarbonization of methane by thermal plasma for the production of hydrogen and high value-added carbon black," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 47, pp. 28140–28156, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.021.
- [21] F. Saleem, J. Kennedy, U. H. Dahiru, K. Zhang, and A. Harvey, "Methane conversion to H₂ and higher hydrocarbons using non-thermal plasma dielectric barrier discharge reactor," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 142, no. June, p. 107557, 2019, doi: 10.1016/j.cep.2019.107557.

- [22] S. Shoji *et al.*, “Photocatalytic uphill conversion of natural gas beyond the limitation of thermal reaction systems,” *Nat. Catal.*, vol. 3, no. 2, pp. 148–153, 2020, doi: 10.1038/s41929-019-0419-z.
- [23] A. A. Vostrikov, O. N. Fedyaeva, A. V. Shishkin, M. Y. Sokol, F. I. Kolobov, and V. I. Kolobov, “Partial and complete methane oxidation in supercritical water,” *J. Eng. Thermophys.*, vol. 25, no. 4, pp. 474–484, 2016, doi: 10.1134/S1810232816040044.
- [24] I. Wysocka, J. Hupka, and A. Rogala, “Catalytic activity of nickel and ruthenium–nickel catalysts supported on SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and MgAl₂O₄ in a dry reforming process,” *Catalysts*, vol. 9, no. 6, pp. 1–13, 2019, doi: 10.3390/catal9060540.
- [25] J. C. S. Araújo, L. F. Oton, A. C. Oliveira, R. Lang, L. Otubo, and J. M. C. Bueno, “On the role of size controlled Pt particles in nanostructured Pt-containing Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 50, pp. 27329–27342, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.176.
- [26] A. W. Petrov, D. Ferri, F. Krumeich, M. Nachtegaal, J. A. Van Bokhoven, and O. Kröcher, “Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04748-x.
- [27] C. Kalamaras, D. Palomas, R. Bos, A. Horton, M. Crimmin, and K. Hellgardt, “Selective Oxidation of Methane to Methanol over Cu- And Fe-Exchanged Zeolites: The Effect of Si/Al Molar Ratio,” *Catal. Letters*, vol. 146, no. 2, pp. 483–492, 2016, doi: 10.1007/s10562-015-1664-7.
- [28] K. Narsimhan, K. Iyoki, K. Dinh, and Y. Román-Leshkov, “Catalytic oxidation of methane into methanol over copper-exchanged zeolites with oxygen at low temperature,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 2, no. 6, pp. 424–429, 2016, doi: 10.1021/acscentsci.6b00139.

- [29] E. Lundgren *et al.*, "Chemistry of Supported Palladium Nanoparticles during Methane Oxidation," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 4, pp. 2481–2489, 2015, doi: 10.1021/cs502036d.
- [30] Q. Zhang, D. He, J. Li, B. Xu, Y. Liang, and Q. Zhu, "Comparatively high yield methanol production from gas phase partial oxidation of methane," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 224, no. 1–2, pp. 201–207, 2002, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00820-1.
- [31] J. Xu *et al.*, "Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu- and Fe-modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor," *Catal. Today*, vol. 270, pp. 93–100, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.09.011.
- [32] A. J. Knorpp, A. B. Pinar, M. A. Newton, V. L. Sushkevich, and J. A. van Bokhoven, "Copper-Exchanged Omega (MAZ) Zeolite: Copper-concentration Dependent Active Sites and its Unprecedented Methane to Methanol Conversion," *ChemCatChem*, vol. 10, no. 24, pp. 5593–5596, 2018, doi: 10.1002/cctc.201801809.
- [33] P. Tomkins, M. Ranocchiari, and J. A. Van Bokhoven, "Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond," *Acc. Chem. Res.*, vol. 50, no. 2, pp. 418–425, 2017, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00534.
- [34] S. E. Bozbag, P. Sot, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J. A. Van Bokhoven, and C. Mesters, "Direct Stepwise Oxidation of Methane to Methanol over Cu-SiO₂," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 7, pp. 5721–5731, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01021.
- [35] J. S. Ahari, M. T. Sadeghi, and S. Zarrinpashne, "Effects of operating parameters on oxidative coupling of methane over Na-W-Mn/SiO₂ catalyst at elevated pressures," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 20, no. 2, pp. 204–213, 2011, doi: 10.1016/S1003-9953(10)60167-3.

- [36] Y. He *et al.*, “Low-temperature direct conversion of methane to methanol over carbon materials supported Pd-Au nanoparticles,” *Catal. Today*, 2019, doi: S0920586118311696.
- [37] V. Gomonaj and H. Toulhoat, “Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond Strengths and Specific Total Acidities,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 9, pp. 8263–8272, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
- [38] K. Shimura and T. Fujitani, “Effects of promoters on the performance of a VO_x/SiO₂ catalyst for the oxidation of methane to formaldehyde,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 577, no. March, pp. 44–51, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.03.014.
- [39] M. J. G. Fait *et al.*, “Understanding trends in methane oxidation to formaldehyde: Statistical analysis of literature data and based hereon experiments,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 18, pp. 5111–5121, 2019, doi: 10.1039/c9cy01055f.
- [40] H. Matsumura, K. Okumura, T. Shimamura, N. Ikenaga, T. Miyake, and T. Suzuki, “Selective oxidation of methane to formaldehyde over antimony oxide-loaded catalyst,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 250, no. 1–2, pp. 122–130, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2006.01.043.
- [41] L. E. Heim, H. Konnerth, and M. H. G. Precht, “Future perspectives for formaldehyde: Pathways for reductive synthesis and energy storage,” *Green Chem.*, vol. 19, no. 10, pp. 2347–2355, 2017, doi: 10.1039/c6gc03093a.
- [42] H. Liu, M. Wang, J. Ma, and G. Lu, “Modulation of HCHO, H₂O and H₂ adsorption on AgPd cocatalyst by optimizing of selective exposed facet to enhancing the efficiency of conversion toxic formaldehyde into hydrogen driven by visible light,” *J. Catal.*, vol. 375, pp. 493–506, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.06.003.

- [43] Q. Jin, Y. Shen, Y. Cai, L. Chu, and Y. Zeng, "Resource utilization of waste V₂O₅-based deNO_x catalysts for hydrogen production from formaldehyde and water via steam reforming," *J. Hazard. Mater.*, vol. 381, no. July 2019, p. 120934, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120934.
- [44] A. M. Bahmanpour, A. Hoadley, and A. Tanksale, "Formaldehyde production via hydrogenation of carbon monoxide in the aqueous phase," *Green Chem.*, vol. 17, no. 6, pp. 3500–3507, 2015, doi: 10.1039/c5gc00599j.
- [45] M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, and R. A. Schoonheydt, "Selective oxidation of methane by the bis(μ -oxo)dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 5, pp. 1394–1395, 2005, doi: 10.1021/ja047158u.
- [46] D. K. Pappas *et al.*, "The Nuclearity of the Active Site for Methane to Methanol Conversion in Cu-Mordenite: A Quantitative Assessment," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 45, pp. 15270–15278, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b08071.
- [47] T. Chomboon, W. Kumsung, M. Chareonpanich, S. Senkan, and A. Seubsai, "Chromium-ruthenium oxides supported on gamma-alumina as an alternative catalyst for partial combustion of methane," *Catalysts*, vol. 9, no. 4, pp. 1–18, 2019, doi: 10.3390/catal9040335.
- [48] I. Rekkab-Hammoumraoui and A. Choukchou-Braham, "Catalytic properties of alumina-supported ruthenium, platinum, and cobalt nanoparticles towards the oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone," *Bull. Chem. React. Eng. & Catal.*, vol. 13, no. 1, pp. 24–35, 2018, doi: 10.9767/bcrec.13.1.1226.24-35.
- [49] Y. Liu *et al.*, "In situ Raman study on the partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts," *J. Catal.*, vol. 256, no. 2, pp. 192–203, 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.03.009.

- [50] X. Fan, F. Wang, T. Zhu, and H. He, "Effects of Ce on catalytic combustion of methane over Pd-Pt/Al₂O₃ catalyst," *J. Environ. Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 507–511, 2012, doi: 10.1016/S1001-0742(11)60798-5.
- [51] J. C. S. Araújo *et al.*, "The role of Pt loading on La₂O₃-Al₂O₃ support for methane conversion reactions via partial oxidation and steam reforming," *Fuel*, vol. 254, no. April, p. 115681, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115681.
- [52] J. C. Védrine, "Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis," *Chinese J. Catal.*, vol. 40, no. 11, pp. 1627–1636, 2019, doi: 10.1016/S1872-2067(18)63162-6.
- [53] D. Wang and Y. Zhu, "An Effective Pt-Cu/SiO₂ Catalyst for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde," *J. Chem.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/5608243.
- [54] M. S. Sowe, Masruri, and S. M. Ulfa, "Synthesis of Ni Catalyst Supported on SiO₂-ZrO₂ Binary Oxide for Hydrodeoxygenation of Phenol," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 546, no. 7, pp. 2–9, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/546/7/072007.
- [55] D. D. Dochain, A. Stýskalík, and D. P. Debecker, "Ag- and Cu-promoted mesoporous Ta-SiO₂ catalysts prepared by non-hydrolytic Sol-Gel for the conversion of ethanol to butadiene," *Catalysts*, vol. 9, no. 11, pp. 1–14, 2019, doi: 10.3390/catal9110920.
- [56] J. Yu *et al.*, "The effects of the nature of TiO₂ supports on the catalytic performance of Rh-Mn/TiO₂ catalysts in the synthesis of C₂ oxygenates from syngas," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 14, pp. 3675–3685, 2019, doi: 10.1039/c9cy00406h.
- [57] S. Al Jitan, G. Palmisano, and C. Garlisi, "Synthesis and surface modification of TiO₂-based photocatalysts for the conversion of CO₂," *Catalysts*, vol. 10, no. 2, 2020, doi: 10.3390/catal10020227.

- [58] M. Benítez Guerrero, L. A. Pérez-Maqueda, P. P. Castro, and J. Pascual Cosp, "Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 52, no. 6, pp. 251–267, 2013, doi: 10.3989/cyv.322013.
- [59] A. N. Saud, M. A. Aswad, and M. A. A. Al-Dujaili, "Synthesis of gamma alumina for catalyst support using yeast cell as pore forming agent using regression model," *J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 13, no. 22, pp. 9558–9563, 2018, doi: 10.3923/jeasci.2018.9558.9563.
- [60] K. Ishaq, A. A. Saka, A. O. Kamardeen, A. Abdulrahman, I. K. Adekunle, and A. S. Afolabi, "Application of γ -alumina as catalyst support for the synthesis of CNTs in a CVD reactor," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 3, 2018, doi: 10.1088/2043-6254/aad5bb.
- [61] E. Rytter, Ø. Borg, B. C. Enger, and A. Holmen, "A-alumina as catalyst support in Co Fischer-Tropsch synthesis and the effect of added water; encompassing transient effects," *J. Catal.*, vol. 373, pp. 13–24, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.03.013.
- [62] A. S. Sandupatla, K. Ray, P. Thaosen, C. Sivananda, and G. Deo, "Oxidative dehydrogenation of propane over alumina supported vanadia catalyst – Effect of carbon dioxide and secondary surface metal oxide additive," *Catal. Today*, no. February, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.047.
- [63] E. V. Parkhomchuk, K. V. Fedotov, V. S. Semeykina, and A. I. Lysikov, "Polystyrene microsphere-template method for textural design of alumina – an effective catalyst support for macromolecule conversion," *Catal. Today*, no. July, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.07.027.
- [64] A. D. Delgado, L. Alvarez-Contreras, K. A. Beltrán, C. Leyva-Porras, and A. Aguilar-Elguezabal, "Comparison of three-dimensional versus two-dimensional structure of mesoporous alumina as support of (Ni)MoS₂

- catalysts for HDS,” *Catal. Today*, no. May, pp. 0–1, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.012.
- [65] X. Chen *et al.*, “Improved methane oxidation activity of P-doped γ -Al₂O₃ supported palladium catalysts by tailoring the oxygen mobility and electronic properties,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 51, pp. 27772–27783, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.237.
- [66] A. Chica, “Zeolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen,” *ISRN Chem. Eng.*, vol. 2013, no. 1, pp. 1–19, 2013, doi: 10.1155/2013/907425.
- [67] E. A. Urquieta-González, L. Martins, R. P. S. Peguin, and M. S. Batista, “Identification of Extra-Framework Species on Fe/ZSM-5 and Cu/ZSM-5 Catalysts Typical Microporous Molecular Sieves with Zeolitic Structure,” *Mater. Res.*, vol. 5, no. 3, pp. 321–327, 2002, doi: 10.1590/s1516-14392002000300017.
- [68] H. F. Pérez-Bustos *et al.*, “Synthesis and characterization of bimetallic catalysts Pd-Ru and Pt-Ru supported on Γ -alumina and zeolite FAU for the catalytic transformation of HMF,” *Fuel*, vol. 239, no. September 2018, pp. 191–201, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.10.001.
- [69] J. Yang, K. Cao, M. Gong, B. Shan, and R. Chen, “Atomically decorating of MnO_x on palladium nanoparticles towards selective oxidation of benzyl alcohol with high yield,” *J. Catal.*, vol. 386, pp. 60–69, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.03.029.
- [70] N. Supamathanon and S. Khabuanchalad, “Development of K-mordenite catalyst for biodiesel production from soybean oil,” *Mater. Today Proc.*, vol. 17, pp. 1412–1422, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.162.
- [71] A. Quindimil *et al.*, “Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts,” *Catal.*

Today, no. May, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.027.

- [72] S. Huang, C. Zhang, and H. He, "Effect of pretreatment on Pd/Al₂O₃ catalyst for catalytic oxidation of o-xylene at low temperature," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 25, no. 6, pp. 1206–1212, 2013, doi: 10.1016/S1001-0742(12)60169-7.
- [73] J. Y. Chung, S. Kodama, and H. Sekiguchi, "Preparation of a Pd/Al₂O₃ catalyst with microwave-induced plasma jet irradiation under atmospheric pressure," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 12, 2019, doi: 10.3390/nano9121734.
- [74] Q. Zheng, R. Farrauto, and M. Deeba, "Part II: Oxidative thermal aging of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂-ZrO₂ in automotive three way catalysts: The effects of fuel shutoff and attempted fuel rich regeneration," *Catalysts*, vol. 5, no. 4, pp. 1797–1814, 2015, doi: 10.3390/catal5041797.
- [75] W. Bi, Y. Hu, W. Li, H. Jiang, and C. Li, "Construction of Nanoreactors Combining Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Coating with Pt/Al₂O₃ Catalyst toward Efficient Catalysis for CO Oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 40, pp. 13353–13361, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b02547.
- [76] G. Hofmann *et al.*, "Aging of a Pt/Al₂O₃ exhaust gas catalyst monitored by quasi in situ X-ray micro computed tomography," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 9, pp. 6893–6905, 2015, doi: 10.1039/c4ra14007a.
- [77] D. M. Ferrer, J. Aarón, and M. Banda, "Electrochemical evaluation of Pt / GMC and Pt / rGO for the electro-oxidation of methanol," no. September, 2016.
- [78] Y. Rozita, R. Brydson, and A. J. Scott, "An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 241, p. 012096, 2010, doi: 10.1088/1742-6596/241/1/012096.

- [79] G. J. Kim, M. S. Kim, J. Y. Byun, and S. C. Hong, "Effects of Ru addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on methanol steam reforming reaction: A mechanistic study," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 572, no. August 2018, pp. 115–123, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2018.12.035.
- [80] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [81] J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, and A. Peral, "Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 352–358, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.10.009.
- [82] M. A. Klunk *et al.*, "Synthesis and characterization of mordenite zeolite from metakaolin and rice husk ash as a source of aluminium and silicon," *Chem. Pap.*, vol. 74, no. 8, pp. 2481–2489, 2020, doi: 10.1007/s11696-020-01095-4.
- [83] T. Li *et al.*, "Effect of pore structure on shale oil accumulation in the lower third member of the Shahejie formation, Zhanhua Sag, eastern China: Evidence from gas adsorption and nuclear magnetic resonance," *Mar. Pet. Geol.*, vol. 88, pp. 932–949, 2017, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2017.09.030.
- [84] R. M. Belekar and S. J. Dhoble, "Activated Alumina Granules with nanoscale porosity for water defluoridation," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 16, pp. 322–328, 2018, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.09.007.
- [85] Y. Zeng, C. Fan, D. D. Do, and D. Nicholson, "Evaporation from an ink-bottle pore: Mechanisms of adsorption and desorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 40, pp. 15467–15474, 2014, doi: 10.1021/ie500215x.
- [86] K. S. W. Sing and R. T. Williams, "Physisorption hysteresis loops and the

- characterization of nanoporous materials,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 10, pp. 773–782, 2004, doi: 10.1260/0263617053499032.
- [87] A. Journal and O. F. Basic, “Synthesis of Mesoporous Mordenite Zeolite by Different Natural Raw Materials,” *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 11, no. January, pp. 27–34, 2017.
- [88] H. M. Aly, M. E. Moustafa, and E. A. Abdelrahman, “Synthesis of mordenite zeolite in absence of organic template,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 6, pp. 757–760, 2012, doi: 10.1016/j.appt.2011.10.003.
- [89] M. D. González, Y. Cesteros, and P. Salagre, “Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 144, no. 1–3, pp. 162–170, 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.04.009.
- [90] P. Choeichom and A. Sirivat, “Discriminative sensing performances of ZSM-5, Y, mordenite, ferrierite, beta, 3A, 4A, 5A, and 13X zeolites towards sulfur dioxide,” *Ionics (Kiel)*, vol. 24, no. 9, pp. 2829–2841, 2018, doi: 10.1007/s11581-017-2422-1.
- [91] Z. Zhang and T. J. Pinnavaia, “Zhang, Pinnavaia - 2002 - Mesostructured γ -Al₂O₃ with a Lathlike Framework Morphology.pdf,” no. 13, pp. 12294–12301, 2002.
- [92] C. Meephoka, C. Chaisuk, P. Samparnpiboon, and P. Praserthdam, “Effect of phase composition between nano γ - and χ -Al₂O₃ on Pt/Al₂O₃ catalyst in CO oxidation,” *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 4, pp. 546–550, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2007.04.016.
- [93] F. Pechar and D. Rykl, “Thermal decomposition of natural mordenite,” *Chem. Pap.*, vol. 41, no. 3, pp. 351–362, 1987.
- [94] H. Dewajani, Rochmadi, S. Purwono, and A. Budiman, “Effect of modification ZSM-5 catalyst in upgrading quality of organic liquid product

derived from catalytic cracking of Indonesian nyamplung oil (*Calophyllum inophyllum*),” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1755, no. 2016, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1063/1.4958485.

- [95] G. Liu, Z. Zhu, S. M. Ciborowski, I. R. Ariyaratna, E. Miliordos, and K. H. Bowen, “Selective Activation of the C–H Bond in Methane by Single Platinum Atomic Anions,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 58, no. 23, pp. 7773–7777, 2019, doi: 10.1002/anie.201903252.
- [96] G. Li, P. Vassilev, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, E. J. M. Hensen, and E. A. Pidko, “Stability and reactivity of copper oxo-clusters in ZSM-5 zeolite for selective methane oxidation to methanol,” *J. Catal.*, vol. 338, pp. 305–312, 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.03.014.
- [97] B. Xing, X. Y. Pang, and G. C. Wang, “C-H bond activation of methane on clean and oxygen pre-covered metals: A systematic theoretical study,” *J. Catal.*, vol. 282, no. 1, pp. 74–82, 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.05.027.
- [98] A. S. Al-Fatesh *et al.*, “Decomposition of methane over alumina supported Fe and Ni–Fe bimetallic catalyst: Effect of preparation procedure and calcination temperature,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 22, no. 2, pp. 239–247, 2018, doi: 10.1016/j.jscs.2016.05.001.
- [99] P. Castellazzi, G. Groppi, and P. Forzatti, “Effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and redox behavior of bimetallic Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts for CH₄ combustion,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 303–311, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.01.008.
- [100] y A. M. M. Blesa, E. Romero-Pascual, “REFORMADO DE CH₄ CON CO₂ SOBRE CATALIZADORES DE Ni-Zn-Al CON ESTRUCTURA ESPINELA,” *Rev. Mex. Ing. QUÍMICA*, vol. 1, pp. 1–12, 2002.
- [101] R. Lanza, P. Canu, and S. G. Järås, “Methane partial oxidation over Pt-Ru catalyst: An investigation on the mechanism,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol.

- 375, no. 1, pp. 92–100, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2009.12.021.
- [102] P. Khirsariya and R. K. Mewada, “Single step oxidation of methane to methanol - Towards better understanding,” *Procedia Eng.*, vol. 51, pp. 409–415, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.01.057.
- [103] A. M. Bahmanpour, A. Hoadley, and A. Tanksale, “Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes,” *Rev. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 6, pp. 583–604, 2014, doi: 10.1515/revce-2014-0022.
- [104] K. Shimura and T. Fujitani, *Effects of promoters on the performance of a VOx/SiO2 catalyst for the oxidation of methane to formaldehyde*, vol. 577. Elsevier B.V., 2019.
- [105] S. E. Bozbag, P. Sot, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J. A. Van Bokhoven, and C. Mesters, “Direct Stepwise Oxidation of Methane to Methanol over Cu-SiO₂,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 7, pp. 5721–5731, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01021.
- [106] F. Cabello Galisteo, R. Mariscal, M. López Granados, J. L. G. Fierro, R. A. Daley, and J. A. Anderson, “Reactivation of sintered Pt/Al₂O₃ oxidation catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 59, no. 3–4, pp. 227–233, 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.02.004.
- [107] C. Maldonado, J. L. G. Fierro, G. Birke, E. Martinez, and P. Reyes, “Conversion of methanol to formaldehyde on TiO₂ supported Ag nanoparticles,” *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 55, no. 4, pp. 506–510, 2010, doi: 10.4067/S0717-97072010000400021.
- [108] J. A. Labinger, “Selective alkane oxidation: Hot and cold approaches to a hot problem,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 220, no. 1, pp. 27–35, 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2004.03.051.
- [109] A. A. Latimer, A. Kakekhani, A. R. Kulkarni, and J. K. Nørskov, “Direct Methane to Methanol: The Selectivity-Conversion Limit and Design

Strategies,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 8, pp. 6894–6907, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b00220.

- [110] A. Holmen, “Direct conversion of methane to fuels and chemicals,” *Catal. Today*, vol. 142, no. 1–2, pp. 2–8, 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.01.004.
- [111] B. Michalkiewicz, “Partial oxidation of methane to formaldehyde and methanol using molecular oxygen over Fe-ZSM-5,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 277, no. 1–2, pp. 147–153, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.09.005.
- [112] A. V. H. Soares, J. B. Salazar, D. D. Falcone, F. A. Vasconcellos, R. J. Davis, and F. B. Passos, “A study of glycerol hydrogenolysis over Ru-Cu/Al₂O₃ and Ru-Cu/ZrO₂ catalysts,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 415, pp. 27–36, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.01.027.
- [113] V. Mazziere, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P. C. L’Argentièrre, and N. S. Fígoli, “XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 210, no. 3–4, pp. 222–230, 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00146-6.

ANEXO

Memoria de cálculo

- **Cálculo de conversión**

Para determinar la conversión, selectividad y rendimiento en la reacción se realizó la curva de calibración del reactivo para determinar las cantidades de metano a la entrada y a la salida del reactor. En la siguiente tabla se presentan las características del metano usado para la reacción:



COTIZACION NO. 34171

CALLE GUERRERO NTE. NO. NO. 3000 -
COLONIA DEL PRADO C.P. 64410
MONTERREY, NUEVO LEON
TEL.81-25-15-00 AL 30

ATENCIÓN: DEPTO.DE COMPRAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON. FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

CÓDIGO	DESCRIPCIÓN
51922	CH4 50%/N2 BAL. MEZCLA PRIMARIA CILINDRO 30AL CAPACIDAD: 4 MTS3 CGA-350

Composición del tanque

compuesto	Porcentaje (%)
-----------	----------------

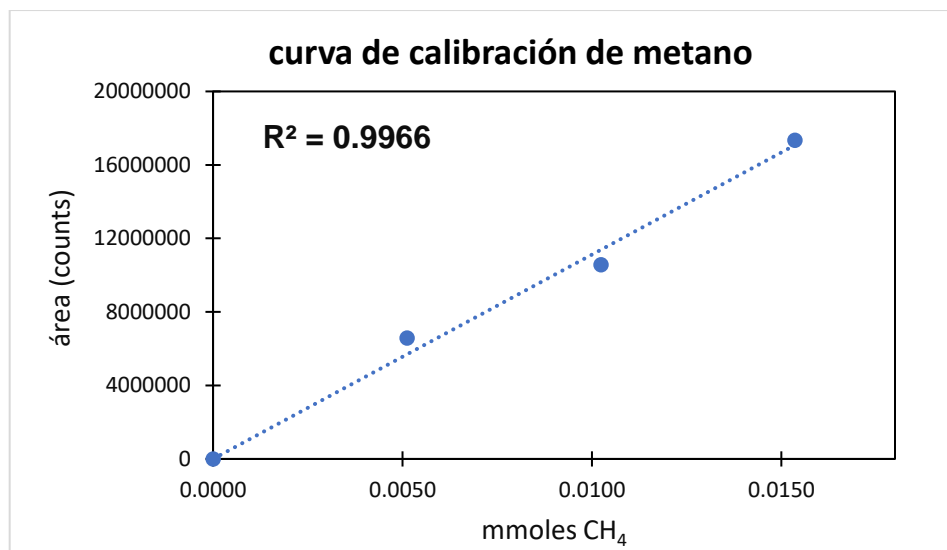
CH ₄	50
-----------------	----

N ₂	50
----------------	----

Se tomaron 3 muestras a la salida del reactor con el tanque de metano puro, el volumen total de metano se convirtió a mmoles como sigue:

Conversión de mL a mmoles				
mL CH ₄	0.000657	g	1	mol
	1	mL	16.04	g
			1000 mmol	
			1 mol	
				Mmoles CH ₄

Las muestras de gas fueron analizadas en el cromatógrafo y se registraron las áreas obtenidas para ser graficadas contra los mmoles calculados.



De la ecuación de la recta $y=mx+b$ tenemos:

X= concentración

Y= área obtenida

m=valor de la pendiente

De esta manera sustituimos “y” por el área obtenida en cada reacción y se obtiene la concentración en mmoles de metano. Las reacciones que se realizaron se muestran a continuación:

Catalizador		Temperatura(°C)	Catalizador		Temperatura(°C)
1	Pt-Ru/Al ₂ O ₃	550	4	Pt-Ru/MOR	350
		650			450
		750			550
2	Pd-Ru/Al ₂ O ₃	550	5	Pd-Ru/MOR	350
		650			450
		750			550
3	Cu-Ru/Al ₂ O ₃	550	6	Cu-Ru/MOR	350
		650			450
		750			550

Se ejemplifica la metodología tomando como base los datos del catalizador Pt-Ru/Al₂O₃, de entrada y salida obtenemos los siguientes datos:

temperatura	muestra	área
550°C	entrada	14,064,548.50
	salida	7,622,311.00

Se usa el área de entrada y salida obtenidas para convertir a mmoles como se mencionó anteriormente

$$x = 1.42 \times 10^{-02} \text{ mmol}$$

Después se convierten mmol a ppm, pero antes debemos calcular el porcentaje en volumen del metano, para eso se utiliza la ecuación de los gases ideales, y se calcula el número de moles de metano:

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$P = \text{Presión del sistema [atm]}$$

$$V = \text{volumen [mL]}$$

$$R = \text{Cte. de los gases} \left[\frac{\text{atm mL}}{^{\circ}\text{K mol}} \right]$$

$$T = \text{temperatura del sistema [}^{\circ}\text{K]}$$

De esta manera:

$$n = \frac{(1 \text{ atm})(1 \text{ mL})}{\left(82.0557 \frac{\text{atm mL}}{^{\circ}\text{K mol}}\right)(293 \text{ }^{\circ}\text{K})}$$

$$n = 4.16 \times 10^{-05} \text{ mol}$$

$$n = 0.0416 \text{ mmol}$$

Ahora se procede a calcular el volumen porcentual como sigue:

$$\%(V/V) = \frac{\text{volumen de soluto}}{\text{volumen de la disolución}} * 100$$

$$\%(V/V) = \frac{1.4 \times 10^{-02} \text{ mmol}}{0.0416 \text{ mmol}} * 100 = \mathbf{33.83}$$

Y por último se convierte en ppm tomando en cuenta que 10000 ppm = 1%:

$$33.83 \quad \%v/v \left| \begin{array}{c|c} 1000 & \text{ppm} \\ \hline 0.1 & \% \end{array} \right| = 338,317.49 \text{ ppm}$$

De esta manera se convierten las cantidades de metano en ppm en la entrada y a la salida y se proceden a calcular las conversiones con la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{ppm metano}_{\text{inicial}} - \text{ppm metano}_{\text{final}}}{\text{ppm metano}_{\text{inicial}}} * 100\%$$

Los valores obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

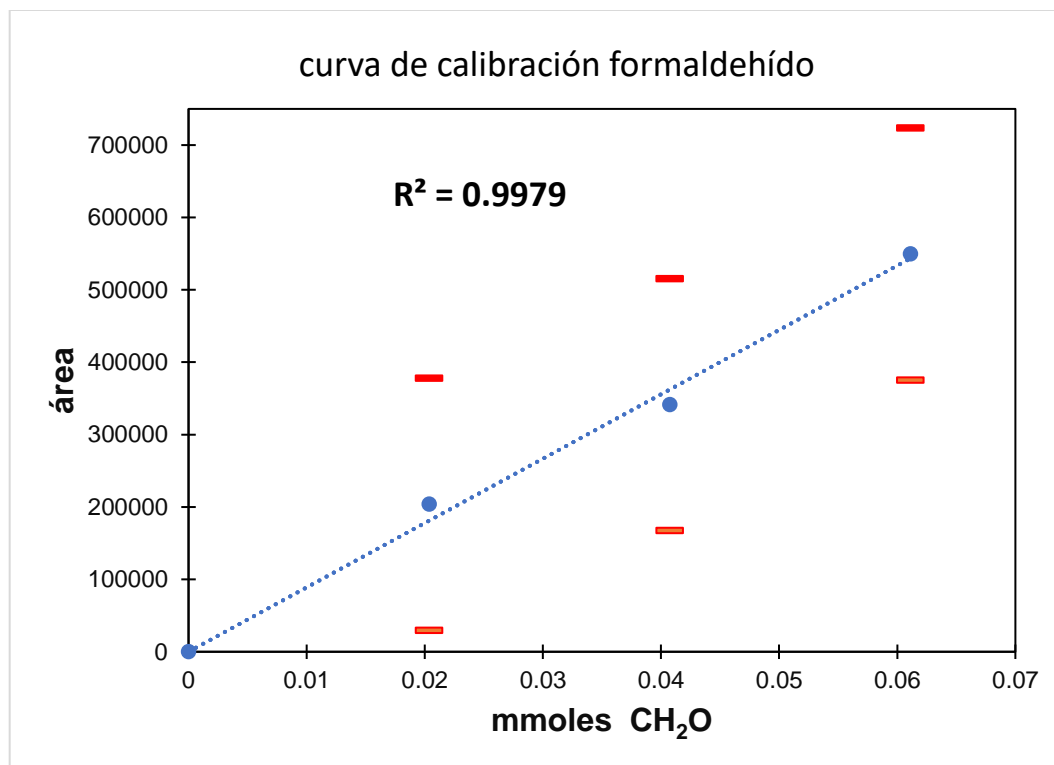
catalizador	temperatura (°C)	CH4 entrada (ppm)	CH4 salida (ppm)	conversión (%)
Pt-Ru/MOR	350	338317.49	183351.86	45
	450	346540.20	118534.14	65
	550	333866.02	96714.54	71

- **Cálculo de selectividad**

Para poder calcular las selectividades de los compuestos producidos, se realiza la curva de calibración para cada uno de los productos esperados. Se ejemplifica el cálculo de la selectividad abordando el caso del formaldehído. Se tomaron 3 muestras de un estándar de formaldehído, el volumen inyectado se convirtió a

mmoles y se graficó contra el área obtenida en el cromatógrafo para graficar la curva de calibración.

Conversión de mL a mmoles				
mL CH ₂ O	0.815	g	1	mol
	1	mL	30.031	g
			1000	mmol
			1	mol
				Mmoles CH ₂ O



De la ecuación de la recta $y=mx+b$ tenemos que

X= concentración

Y= área obtenida

m=valor de la pendiente

De esta manera sustituimos “y” por el área obtenida de formaldehído en cada reacción y se obtiene la concentración en mmoles. Después se convierten mmol a ppm, pero antes debemos calcular el porcentaje en volumen del formaldehído, para eso se utiliza la ecuación de los gases ideales, y se calcula el número de moles de formaldehído.

$$\begin{aligned}
 PV &= nRT & P &= \text{Presión del sistema [atm]} \\
 n &= \frac{PV}{RT} & V &= \text{volumen [mL]} \\
 & & R &= \text{Cte. de los gases } \left[\frac{\text{atm mL}}{^\circ\text{K mol}} \right] \\
 & & T &= \text{temperatura del sistema } [^\circ\text{K}]
 \end{aligned}$$

De esta manera:

$$n = \frac{(1 \text{ atm})(1 \text{ mL})}{\left(82.0557 \frac{\text{atm mL}}{^\circ\text{K mol}}\right)(293 \text{ } ^\circ\text{K})}$$

$$n = 4.16 \times 10^{-05} \text{ mol}$$

$$n = 0.0416 \text{ mmol}$$

Ahora se procede a calcular el volumen porcentual como sigue:

$$\%(V/V) = \frac{\text{volumen de soluto}}{\text{volumen de la disolución}} * 100$$

Sustituyendo los valores obtenidos de formaldehído de la reacción en cuestión y el volumen de moles totales

$$\%(V/V) = \frac{1.93 \times 10^{-04} \text{ mmol}}{0.0416 \text{ mmol}} * 100 = \mathbf{0.46}$$

Y por último se convierte en ppm tomando en cuenta que 10000 ppm = 1%:

$$0.46 \text{ \%v/v} \left| \frac{1000}{0.1} \right| \frac{\text{ppm}}{\%} = 4,646.55 \text{ ppm}$$

De esta manera calculamos las ppm del formaldehído producido en cada reacción y procedemos a calcular la selectividad con la siguiente ecuación

$$Selectividad, x (\%) = \frac{ppm \ x_{producidos}}{ppm \ metano_{inicial} - ppm \ metano_{final}} * 100\%$$

El porcentaje de selectividad de formaldehído calculado se muestra a continuación.

catalizador	temperatura (°C)	CH4 entrada (ppm)	CH4 salida (ppm)	selectividad (%)
Pt-Ru/Al ₂ O ₃	550	338317.49	183351.86	3.00
	650	346540.20	118534.14	78.15
	750	333866.02	96714.54	64.39